This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

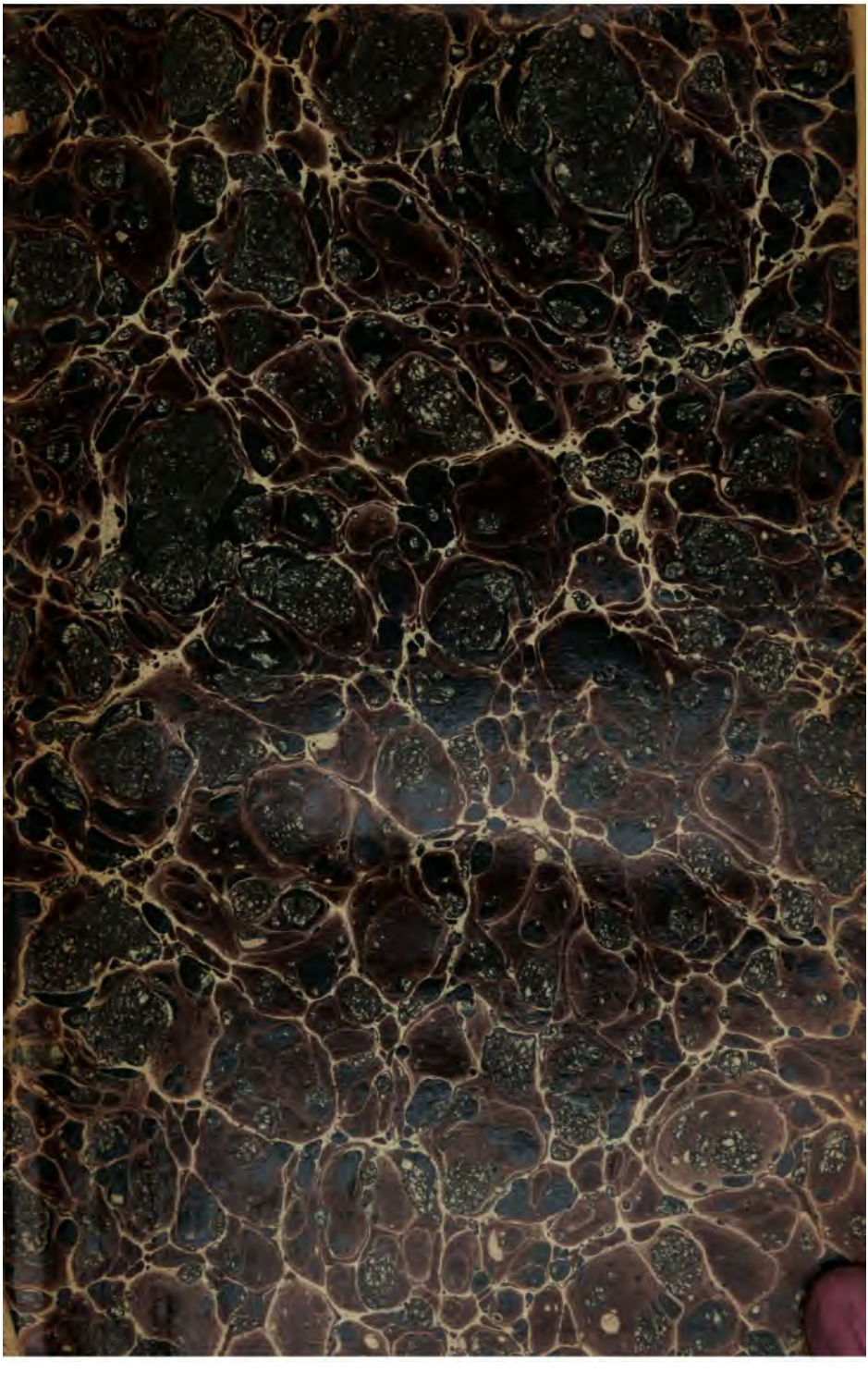
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

1837
ARTES VERITAS SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



#-1-2
QC
1
.A613

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXII.

GENERAL LIBRARY
University

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWEI UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND DREI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

GENERAL LIBRARY University of

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ZWÖLFTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND ACHT UND ACHTZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND DREI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Zur Theorie der astatischen Nadelpaare; von E. du Bois-Reymond 1

II. Ueber den allgemeinen Fortschritt der Fransen in dünnen Quarz- und Kalkspathplatten, welche unter einem beliebigen Winkel mit der optischen Axe zugeschnitten sind; von Freiss und Schlagdenhauffen 15

III. Ueber die Umstände, unter denen der kohlensaure Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen als Kalkspath, Aragonit und Kreide abscheidet; von G. Rose 43

IV. Ueber die Aenderung des Tons und der Farbe durch Bewegung; von E. Mach 58

V. Ueber die Existenz der Kresoxacetsäure; von W. Heintz . . 76

VI. Nachträgliche Bemerkungen zu dem Aufsatz: Ueber die freiwillige Zersetzung des Alloxans; von Demselben 79

VII. Darstellungsart des Glycolsäurehydrats; von Demselben . . 87

VIII. Krystallform nicht nothwendig eine Anzeige von bestimmter chemischer Zusammensetzung, oder Mögliche Veränderung der Con-

Seite

stitution einer Mineralspecies unabhängig von den Erscheinungen der Isomorphie; von J. P. Cooke 90

IX. Ueber die Gewitter-Erscheinungen in München und ihren Zusammenhang mit der Temperatur; von Ph. Carl 107

X. Ueber eine Methode das Barometer und einige andere physikalische Instrumente durch Elektricität selbstregistrirend zu machen; von G. R. Dahlander 123

XI. Versuch, die verschiedene Dauer der Inductionsströme zu bestimmen; von R. Thalén 125

XII. Ueber die Aenderungen, welche die Lage der Linien des sogenanten Salpetergases (Untersalpetersäure) erfahren, wenn man die Dichte desselben ändert; von A. Weifs 153

XIII. Ueber die leuchtende Entladung Volta'scher Batterien im partiellen Vacuo; von J. P. Gassiot 156

XIV. Ueber Muskelcontraction, bewirkt durch Contact mit vibrirenden Körpern; von O. N. Rood 159

XV. Ueber die Krystallformen der Vanadin- und der Molybdänsäure; von A. E. Nordenskjöld 160

XVI. Chemisch analytische Beiträge; von H. Rose 163

(*Geschlossen am* 17. *Januar* 1861.)

Zweites Stück.

I. Ueber das Verhalten der aus Kieselsäure bestehenden Mineralien gegen Kalilauge; von C. Rammelsberg 177

II. Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden; von E. Schöne 193

III. Ueber die volumetrischen Relationen des Ozons und die Wirkung elektrischer Entladungen auf Sauerstoff und andere Gase; von Th. Andrews und P. G. Tait 249

IV. Fortsetzung der Beiträge zur Kenntnifs des Sauerstoffs; von C. F. Schönbein 281

V. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose 307

VI. Ueber die Verschiedenheit des Klanges; von Brandt 324

Seite

VII. Ueber die Depression des Quecksilbers im Barometer; von Eckhardt 336

VIII. Merkwürdige Erscheinung bei einem Sturm auf Helgoland; von E. Hallier 343

IX. Ueber die Opacität der gelben Natronflamme für Licht von ihrer eigenen Farbe; von W. Crookes 344

X. Ueber die Berechnung des Brechungsquotienten, welcher einem gegebenen Gemische zweier Flüssigkeiten entspricht; von M. Hoek 347

XI. Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen; von G. Magnus 351

(*Geschlossen am* 11. *Februar* 1861.)

Drittes Stück.

I. Ueber eine Legirung, welche als Widerstandsmaafs gebraucht werden kann; von A. Matthiefsen 353

II. Ueber die Axenverhältnisse des Anorthotips; von L. Ditscheiner 365

III. Astronomische Ortsbestimmungen und magnetische Beobachtungen in Indien und Hochasien; von H., A. und R. von Schlagintweit 384

IV. Polarlicht, magnetische Perturbationen und Sonnenflecken, beobachtet von Ch. Hansteen 397

V. Ueber die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen und gemischten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe; von G. Magnus 408

VI. Ueber die Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichts von eingetauchten Körpern; von F. Mohr 420

VII. Ueber Spectralbeobachtungen; von A. Mousson 428

VIII. Ueber Paraguaythee; von Stahlschmidt 441

IX. Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds während der langsamen Oxydation der Metalle in feuchtem gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft; von C. F. Schönbein . . . 445

X. Ueber die oscillatorische elektrische Entladung und ihre Gränze; von W. Feddersen 452

XI. Zur Intensität der Lichterscheinungen; vom Freiherrn v. Reichenbach 459

Seite

XII. Ueber die Unterniobsäure; von H. Rose 468
XIII. Ueber die Theorie der nordöstlichen und südwestlichen Winde in der gemäfsigten Zone; von C. Koppe 486
XIV. Meteorsteinfall zu Wedde in Holland 490
XV. Meteorsteinfall zu New-Concord im Staat Ohio 493
XVI. Erster Entdecker des Beharrens der Schwingungsebene eines freien Pendels 495
XVII. Neues leicht flüssiges Metall 496

(*Geschlossen am* 18. *März* 1861.)

Viertes Stück.

I. Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen; von G. Magnus 497
II. Ueber die Unterniobsäure; von H. Rose 549
III. Ueber die verschiedenen Arten der Entladung der Leydner Batterie und über die Richtung des Haupt- und sekundären Nebenstroms derselben; von A. Paalzow 567
IV. Bestimmung der optischen Constanten krystallisirter Körper; von A. Schrauf 588
V. Die Empfindlichkeit des Augenpaars für Doppelbilder; von F. Burckhardt 596
VI. Bemerkungen über die Bestimmung des Werthes der Scalentheile in magnetischen Observatorien; von Lamont 606
VII. Analyse ohne Waage; von F. G. Schaffgotsch 615
VIII. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Metalloxyde; von Rud. Weber 619
IX. Ueber die Rolle, welche die Luft als Zwischen-Dielektricum bei der Elektricitätsvertheilung spielt; von F. Dellmann 627
X. Anomaler Zustand der Atmosphäre am 2. und 5. Januar d. J.; von Demselben 631
XI. Ueber einen neuen Löthrohrapparat; von H. Sprengel . . 634
XII. Ueber gute und schlechte Prismen aus Quarz; vom Fürsten Salm-Horstmar 636

Seite

XIII. Notiz über eine aufserordentliche Lufttrockenheit in Madeira; von O. Hagen 639

XIV. Eine Beobachtung des Sanct-Elmsfeuers; von A. Kleefeld 643

XV. Notizen. — Riesenhafter Goldklumpen. Aluminium-Amalgam. 644

(*Geschlossen am* 25. *April* 1861.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Du Bois-Reymond, Fig. 1, S. 3; Fig. 2 u. 3, S. 8. — Schlagdenhauffen, Fig. 4, S. 26. — Nordenskjöld, Fig. 5, 6, 7, 8, S. 169. — Rood, Fig. 10, S. 159.

Taf. II. — Schlagdenhauffen, Fig. 1, S. 15; Fig. 2, S. 16; Fig. 3, S. 18; Fig. 4 u. 5, S. 19; Fig. 6 u. 7, S. 20; Fig. 8, S. 22; Fig. 9, S. 23; Fig. 10, S. 24; Fig. 11, S. 27.

Taf. III. — Mach, Fig. 1 u. 2, S. 60; Fig. 3, S. 65; Fig. 4, S. 66; Fig. 5, S. 73, Fig. 6, S. 74. — Carl, Fig. 7 u. 8, S. 108. — Andrews u. Tait, Fig. 9, 9' u. 10, S. 252; Fig. 11, S. 253; Fig. 12, S. 254; Fig. 13, S. 255; Fig. 14, S. 256; Fig. 15, S. 268; Fig. 16, S. 279. — Koppe, Fig. 17, S. 487.

Taf. IV. — Ditscheiner, Fig. 1, S. 365; Fig. 2, S. 366; Fig. 3, S. 373; Fig. 4, S. 377; Fig. 5, S. 381; Fig. 6, S. 382. — Magnus, Fig. 7, S. 414. — Mousson, Fig. 8, S. 439; Fig. 9 u. 10, S. 440. — Feddersen, Fig. 11, S. 456. — Bacaloglo, Fig. 12 — 16 im nächsten Heft.

Taf. V. — Magnus, Fig. 1, S. 504; Fig. 2, S. 516.

Taf. VI. — Paalzow, Fig. 1, S. 569; Fig. 2, S. 570; Fig. 3 u. 4, S. 571; Fig. 5 u. 6, S. 572; Fig. 7, 8 u. 9, S. 573; Fig. 10, S. 575; Fig. 11, S. 576; Fig. 12, S. 584; Fig. 13 u. 14, S. 585; Fig. 15, S. 586. — Sprengel, Fig. 16, S. 634; Fig. 17, S. 635. — Lamont, Fig. 18, S. 607.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Meyerstein, Bd. CXI.

S. 423 Z. 4 v. u. statt: der Abstand der Linse von den Lichtquellen selbst . . $a = 1000$, lies: der Abstand der Lichtquellen selbst . . $b = 1000$.

Zum Aufsatz von J. Budge, Bd. CXI.

S. 537 Z. 9 v. u. statt: einen lies: einem

S. 539 Z. 4 v. u. statt: U lies: Cl

S. 548 Z. 13 v. o. statt: Wirbelbande lies: Wirbelende

S. 550 Z. 1 v. o. statt: elektromotorische lies: elektrotonische

S. 550 Z. 5 v. u. statt: elektromotorische lies: elektrotonische

S. 551 Z. 8 v. o. statt: Nerven lies: Nerve

Zum Aufsatz von A. Schrauf im gegenwärt. Bd.

S. 590 Z. 6 v. u. statt: $\int_{\lim D=0}^{D=x} 2N dD$, lies: $\int_{\lim D=0}^{D=x} 2ND dD$

1861. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXII.

I. *Zur Theorie der astatischen Nadelpaare;* von *E. du Bois-Reymond.*

(Vorgetragen in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 16. November 1860.)

Als ich vor acht Jahren in London einen Multiplicator für thierisch-elektrische Versuche von Hrn. Sauerwald's Arbeit aufstellte, stiefs ich beim Astatischmachen des Nadelpaares auf eine Schwierigkeit, die mir neu war. Das Merkmal der erreichten gröfsten Astasie eines gegebenen Nadelpaares besteht bekanntlich darin, dafs sich dasselbe senkrecht auf den magnetischen Meridian stellt [1]). Es gelang mir nun damals auch bei gröfster Vorsicht nicht, das Nadelpaar dahin zu bringen, dafs es diese Lage annähernd einnahm. Hatte sich z. B. der bezeichnete Pol der stärkeren Nadel um höchstens etwa 25° vom magnetischen Meridian entfernt, und versuchte ich durch weitere Schwächung dieser Nadel die *freiwillige Ablenkung* zu vergröfsern, so mifslang dieſs stets insofern, als sofort das System durch die äquatoriale Stellung hindurchschlug, so dafs jetzt der unbezeichnete Pol derselben Nadel nur noch etwa um eben so viel vom Norden abstand. Mit anderen Worten, es schien nun bereits die stärkere Nadel die merklich schwächere geworden zu seyn, ein Zustand, bei dem man sich nicht gern beruhigt, da alsdann die Summe der Producte aus den magnetischen Momenten der beiden Nadeln in die ablenkende Stromkraft nicht so grofs wie möglich ist. Und doch zeigte dieſs Nadelpaar, trotz seiner geringen oder seiner zu gro-

1) Untersuchungen über thierische Elektricität, Bd. I, Berlin 1848, S. 169.

fsen freiwilligen Ablenkung, sowohl aufserhalb des Multiplicators [1]) die erforderliche Schwingungsdauer, als auch innerhalb desselben die gröfste nur zu erwartende Empfindlichkeit. Es übertraf in letzterer Beziehung, und unstreitig auch an Schwingungsdauer, sonst ganz ähnliche Nadelpaare, denen ich stets ohne alle Mühe die äquatoriale Stellung ertheilt hatte. Eben so wenig schien es an Stabilität seines magnetischen Zustandes hinter den besten Systemen, die ich noch gehandhabt hatte, zurückzustehen.

Die letzteren Umstände liefsen mich schliefsen, dafs die Eigenthümlichkeit dieses Nadelpaares, so leicht durch die Aequatorialebene hindurchzuschlagen, nicht wohl daher rühren könne, dafs die stärkere Nadel, etwa wegen ungenügender Härtung, allzu empfindlich für den demagnetisirenden Einfluſs der Streichnadel sey. So ward ich zu der Vorstellung geführt, dafs jene Eigenthümlichkeit in nichts ihren Grund haben könne, als in dem vollkommneren Parallelismus, den der Künstler in diesem Falle erreicht habe, da diefs der einzige Unterschied war, den ich, für die gewöhnliche Wahrnehmung verborgen, zwischen dem neuen Nadelpaar und den älteren noch voraussetzen konnte. Eine genauere Untersuchung hat diese Meinung gerechtfertigt.

Die Gleichgewichtslage eines astatischen Systems wird bekanntlich [2]) bestimmt durch die Gleichung

$$M \sin \alpha = M' \sin \alpha'.$$

Hier bedeutet M das magnetische Moment der stärkeren Nadel, α den (spitzen) Winkel, den diese Nadel mit dem Meridiane macht, M' und α' haben die gleiche Bedeutung für die andere Nadel. Es ist aber $\alpha' = \alpha + \varphi$, wo φ den an α stofsenden spitzen Winkel vorstellt, den die magnetischen Axen der beiden Nadeln einschliefsen, folglich

$$M \sin \alpha = M' (\sin \alpha \cos \varphi + \cos \alpha \sin \varphi).$$

1) Untersuchungen u. s. w., a. a. O. S. 167. 192.

2) Vergleiche Moser im Repertorium der Physik, Bd. I. Berlin 1837, S. 260. — Humphrey Lloyd in *The Transactions of the Royal Irish Academy. Vol. XXII. Dublin* 1849. 4°. *P. I, p.* 249.

Da φ nur ein sehr kleiner Winkel ist, können wir setzen:

$$\cos\varphi = 1, \quad \sin\varphi = \varphi \sin 1'.$$

Daraus folgt

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{M}{M - M'} \cdot \varphi \sin 1' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\text{I}).$$

Die Tangenten der freiwilligen Ablenkung, als Ordinaten aufgetragen auf den Unterschied $M - M' = d$ der magnetischen Momente als Abscissenaxe, bilden also eine auf ihre Asymptoten bezogene gleichschenkliche Hyperbel, deren Potenz dem spitzen Winkel zwischen den magnetischen Axen proportional ist. Construirt man aber die Gleichung

$$\angle\alpha = f(d)$$

für verschiedene Werthe von φ, so erhält man Curven gleich denen in Fig. 1 Taf. I, wo die gestrichelte Curve einem kleineren, die ausgezogene einem gröfseren Werthe von φ entspricht. Die Curven schliefsen sich asymptotisch einerseits den positiven Abscissen, andererseits einer der Abscissenaxe parallelen Geraden an, deren Ordinate dem Winkelwerth von 180° entspricht. Sie schneiden die Ordinatenaxe in dem Punkte, der 90° entspricht; hier liegt zugleich ein Wendepunkt der Curven.

Aus dieser Figur erhellt die Nothwendigkeit des beschriebenen Verhaltens.

Man sieht sogleich, dafs in dem Bereich der Curven, wo sie sich der Abscissenaxe anschliefsen, grofse Unterschiede von d nur kleinen Aenderungen von α entsprechen, in der Nähe des Nullpunktes dagegen grofse Aenderungen von α kleinen Unterschieden von d. Das System wird sich daher, wie auch die Erfahrung lehrt, wenn man die stärkere Nadel folgweise um gleiche, oder, wegen der abnehmenden Intensität der verkehrt gebrauchten Streichnadel, sogar um abnehmende Gröfsen schwächt, anfangs stets nur langsam vom Meridian entfernen, während, wenn sich die Nadeln schon mehr der Gleichheit nähern, selbst einem viel kleineren Sprunge im Unterschiede der Momente ein viel gröfserer Sprung in der freiwilligen Ablenkung folgen

kann. Hat sich der Unterschied der Nadeln umgekehrt, so kehren dieselben Erscheinungen symmetrisch wieder.

Man sieht ferner, dafs, je kleiner φ, für um so kleinere positive wie negative Werthe von d wird das System am Meridian zu kleben scheinen, und in um so gröfseren Sprüngen wird es, wenn d unter einen gewissen Werth gesunken ist, schliefslich den Aequator überschreiten. Die Wahrscheinlichkeit, dafs es gelingen werde, $d = 0$ zu machen, ist natürlich von φ unabhängig und für alle Werthe desselben gleich klein. Je kleiner aber φ ist, oder je vollkommener parallel die Nadeln sind, um so gröfser wird für den kleinsten, für gewöhnlich herstellbaren positiven Werth von d die Ergänzung der freiwilligen Ablenkung zu 90°, um so kleiner folglich diese selber, um so gröfser hingegen für den kleinsten demnächst herstellbaren negativen Werth von d die freiwillige Ablenkung, um so kleiner folglich deren Ergänzung zu 180° seyn.

Was die Richtkraft des Systemes betrifft, so ist das Maafs derselben bekanntlich die Diagonale des Parallelogramms, von dem man zwei Seiten erhält, wenn man auf die beiden magnetischen Axen von ihrem Kreuzungspunkte aus Stücke im Werthe der zugehörigen magnetischen Momente aufträgt. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs der Werth dieser Diagonale von φ und d so abhängt, dafs derselbe für $d = 0$ durch Wachsen von φ bis 180° jede Gröfse bis zu $2M_0$ annimmt, und dafs folglich ein nahe winkelrecht zum Meridian stehendes System durch gröfseres φ an Richtkraft einem solchen überlegen seyn kann, welches bei gleichem, oder gar geringerem d, wegen kleineren φ's, sich kaum vom Meridian entfernt.

Ich habe es nicht unterlassen, diese Folgerungen durch den Versuch zu prüfen, und mich an einem zur Demonstration bestimmten astatischen System, dessen 14 Centim. lange Nadeln eine hinlänglich feine Drehung um die sie verbindende Axe gestatten, davon überzeugt, dafs mit dem spitzen Winkel zwischen den Nadeln, bei beständigem Unterschiede ihrer Momente, die freiwillige Ablenkung wächst

und die Schwingungsdauer abnimmt. Genauere Maafsbestimmungen würden nicht leicht ausführbar seyn wegen der Schwierigkeit, den kleinen Winkel zwischen den magnetischen Axen scharf zu beobachten. Sie würden übrigens keine vollkommene Uebereinstimmung mit der Rechnung ergeben. In der That hat Hr. Sauerwald seitdem noch eine andere Eigenschaft der astatischen Nadelpaare wahrgenommen, welche jedenfalls zu ihrer Erklärung ein Princip beansprucht, das in der obigen Entwickelung noch fehlt.

Man denke sich ein Nadelpaar, dessen vollkommen parallele Nadeln vollkommen gleich stark magnetisch seyen. In welcher Lage wird ein solches Nadelpaar, frei aufgehängt, in Ruhe verharren? Abgesehen von der Torsion, von Luftströmungen u. d. m., in jedem Azimuth, lautet die Antwort, die, so viel ich weifs, seit Ampère ganz allgemein auf diese Frage gegeben worden ist. Im Einklang damit wird $\mathrm{tg}\,\alpha$, wenn man in (I) $M - M'$ und $\varphi = 0$ setzt, unbestimmt.

Hr. Sauerwald hat mir gezeigt, dafs sich diefs nicht so verhält. Von ihm selbst gestrichen, befinden sich seine Nadelpaare vielmehr auf dem Aequator in labilem Gleichgewicht, und haben zwei stabile Gleichgewichtslagen in geringer Entfernung vom Meridian, in deren einer die obere, in der anderen die untere Nadel ihren bezeichneten Pol gen Norden kehrt.

Die Erklärung hiervon ist, wie mir scheint, leicht, und man hätte die Erscheinung, bei einigem Nachdenken, vorhersehen können. Es ist eine altbekannte, in neuerer Zeit vorzüglich durch Hrn. Poggendorff [1]) bei seinen Versuchen über die doppelsinnige Ablenkung wieder hervorgehobene, endlich ganz neuerdings von Hrn. Beetz [2]) genauer untersuchte Thatsache, dafs auch sehr harter und scheinbar bis zur Sättigung magnetisirter Stahl unter dem Einflufs äufserer magnetischer Kräfte einer vorübergehenden Magnetisirung und Demagnetisirung fähig ist. Als eine sol-

1) Diese Annalen, 1838, Bd. XLV, S. 363.
2) Ebendas. 1860, Bd. CXI, S. 107.

che äufsere Kraft mufs auf die beiden Nadeln des Systems sobald dasselbe nicht die äquatoriale Lage inne hat, die horizontale Componente des Erdmagnetismus wirken, so zwar, dafs von beiden Nadeln stets diejenige gestärkt wird, deren bezeichneter Pol nach Norden sieht, während die andere geschwächt wird. Die Stärkung, beziehlich Schwächung, jeder Nadel wird übrigens um so beträchtlicher seyn, je gröfser der Cosinus des Winkels ist, den sie mit dem Meridiane macht. Ohne Weiteres sieht man nun schon ein, dafs, wenn es sich um ein in aller Strenge paralleles und gleich starkes Nadelpaar handelt, durch die Wirkung der Erde das bewegliche Gleichgewicht aufgehoben, die beiden Aequatorialstellungen zu labilen, und die beiden Meridianstellungen zu stabilen Gleichgewichtslagen werden müssen. Um aber zu beurtheilen, was geschehe, wenn $M - M'$ und φ nicht verschwinden, ist eine mehr eingehende Betrachtung nöthig.

Jener Umstand wird in die Theorie der astatischen Nadelpaare aufgenommen, indem man in dem allgemeinen Ausdruck für die auf das System wirkenden Kräfte,

$$X[M\sin\alpha - M'\sin(\alpha + \varphi)],$$

wo X die horizontale Componente der Erdkraft, statt M und M' beziehlich setzt

$$M + m\cos\alpha,\ M' - m'\cos(\alpha + \varphi).$$

Hier drücken m, m' die Gröfse der secundären Momente aus, welche durch die vertheilende Wirkung der Erde, gemäfs der Natur des Stahls und anderen Umständen, in jeder der Nadeln für den Fall hervorgerufen werden, dafs die zugehörige Nadel im Meridian einsteht. Man erhält, X bei Seite gelassen,

$$[M + m\cos\alpha]\sin\alpha - [M' - m'\cos(\alpha + \varphi)]\sin(\alpha + \varphi) \qquad \text{(II)}.$$

Dieser Ausdruck gestaltet sich bequemer für die Discussion, wenn man bei Betrachtung des Vorganges, statt, wie Hr. Moser und Hr. Lloyd, von der Lage des Systems, wo die stärkere Nadel im Meridian einsteht, d. h. $\alpha = 0$ ist, vielmehr ausgeht von der äquatorialen Stellung, wo

$\alpha = 90^\circ - \frac{\varphi}{2}$ ist; und wenn man demgemäfs, an Stelle von α, als Veränderliche, nach deren fortschreitenden Werthen die Discussion geschehen soll, einen Winkel $\beta = 90^\circ - \left(\alpha + \frac{\varphi}{2}\right)$ einführt, der für die Aequatorialstellung $= 0$, in entgegengesetzter Richtung wie α wächst, und als Subtrahend von 90° zu $\frac{\varphi}{2}$ hinzutritt. Man hat

$$\alpha = 90^\circ - \left(\beta + \tfrac{\varphi}{2}\right), \quad \alpha + \varphi = 90^\circ - \left(\beta - \tfrac{\varphi}{2}\right).$$

Der Ausdruck (II) wird dadurch zu folgendem:

$$(M - M')\cos\tfrac{\varphi}{2}\,.\cos\beta - (M + M')\sin\tfrac{\varphi}{2}\,.\sin\beta$$
$$+ \frac{(m-m')}{2}\sin\varphi\,.\cos 2\beta$$
$$+ \frac{(m+m')}{2}\cos\varphi\,.\sin 2\beta.$$

Setzt man der Einfachheit halber $m = m' = m_0$, so behält der Ausdruck nur noch die drei Glieder

$$(M - M')\cos\tfrac{\varphi}{2}\,.\cos\beta + 2m_0\cos\tfrac{\varphi}{2}\,.\cos\beta\,.\sin\beta$$
$$- (M + M')\sin\tfrac{\varphi}{2}\,.\sin\beta,$$

die wir in der Reihenfolge, wie sie dastehen, mit D, $\mathfrak{M}$, Φ bezeichnen wollen. Hiervon stellt D die Kraft vor, die von der Ungleichheit der Nadeln, $\mathfrak{M}$ die, welche von der vertheilenden Wirkung der Erde, endlich Φ die, welche von dem mangelhaften Parallelismus der Nadeln herrührt. In der That verschwindet D mit d, $\mathfrak{M}$ mit m_0, Φ mit φ. Das positive Vorzeichen eines der drei Glieder bedeutet, unserer Herleitung gemäfs, dafs die dadurch vorgestellte Kraft in dem Sinne wirkt, wie die stärkere Nadel auf der Seite des Meridians, wo deren bezeichneter Pol dem Norden näher ist, als der unbezeichnete Pol der schwächeren Nadel, oder so, dafs β dadurch vergröfsert werde, das negative Vorzeichen das Gegentheil. Erinnert man sich sodann, dafs eine stabile Gleichgewichtslage dadurch bedingt

ist, dafs bei jeder Ablenkung daraus Kräfte rege werden, die das System in dieselbe zurückzuführen streben, während für das labile Gleichgewicht das Umgekehrte geschieht, so hat es schon so keine Schwierigkeit mehr, den Gang der drei Functionen um den Kreisumfang zu verfolgen, und die aus ihrem Conflict entspringenden stabilen und labilen Gleichgewichtslagen für verschiedene relative Werthe von d, φ und m_0 anzugeben.

Erleichtert wird dieſs indeſs noch durch die in Fig. 2 Taf. I angedeutete graphische Darstellung. Die Abscissenaxe stellt den in die vier Quadranten getheilten Kreisumfang, von $\beta = 0°$ bis zu $\beta = 360°$, geradlinig ausgestreckt vor. Die ausgezogene Curve bedeutet den Gang der Function $\mathfrak{M}$, die punktirte den der Function D, die gestrichelte den der Function Φ. Pfeile an den Curven geben die Wirkungsrichtung ihrer Ordinaten an. Stabile Gleichgewichtslagen finden statt, so oft die Curve, die man als allein, oder die Resultirende der Curven, die man als zusammen bestehend betrachtet, in der Richtung der positiven Abscissen verfolgt, das positive Zeichen ihrer Ordinaten mit dem negativen vertauscht; labile Gleichgewichtslagen, so oft das Gegentheil geschieht. Stabile Gleichgewichtslagen werden überdieſs durch Hinzutreten einer positiven Kraft zu denjenigen, aus deren Conflict sie entspringen, im Sinne der positiven Abscissen, durch Hinzutreten einer negativen Kraft im entgegengesetzten Sinne verschoben. Für labile Gleichgewichtslagen gilt das Gegentheil.

Von den sieben denkbaren Fällen des Einzel- und Zusammenvorkommens der drei Functionen sind physikalisch möglich nur die vier, bei denen die Function $\mathfrak{M}$ betheiligt ist. Diese sollen jetzt nach einander betrachtet werden. Erste und zweite Aequatorialstellung heifsen im Folgenden die Stellungen des Systems für $\beta = 0$ und $\beta = 180°$, erste und zweite Meridianstellung die für $\beta = 90°$ und $270°$.

In Fig. 3 Taf. I finden sich die jenen vier Hauptfällen und ihren Unterfällen entsprechenden Gleichgewichtslagen

des Systems in der Art angegeben, dafs die labilen Lagen durch gestrichelte, die stabilen durch ausgezogene Radien bezeichnet sind, welche der den Winkel φ hälftenden Geraden entsprechen. Die zwischen sämmtlichen Kreisen durchgezogene Gerade WO ist der Aequator, den Meridian hat man sich in jedem Kreis senkrecht darauf zu denken, den Norden wie in einer Landkarte nach oben. Bei Fig. 3, III—V. (in den übrigen Fällen kommt darauf nichts an) ist angenommen, dafs der bezeichnete Pol der stärkeren Nadel sich in der ersten Meridianstellung westlich befinde. In der ersten Aequatorialstellung ist derselbe alsdann nach Osten gekehrt; β wächst oder die Quadranten folgen aufeinander, wie es Fig. 3, I. zeigt. in der umgekehrten Richtung der Zeiger einer Uhr.

I. $d = 0$ uud $\varphi = 0$; $\mathfrak{M}$ allein ist übrig. Im Einklang mit dem bereits oben der Anschauung Entnommenen zeigt sich, dafs in der ersten und zweiten Aequatorialstellung labiles, in der ersten und zweiten Meridianstellung stabiles Gleichgewicht herrscht (Fig. 3, I.) Für $\beta = 45°$, $= 135°$ u. s. f. finden, wegen $\sin 45° = \cos 45°$ u. s. f. beziehlich positive und negative Maxima der Kraft statt.

II. $\varphi = 0$; zugleich mit $\mathfrak{M}$ tritt die Curve D in Kraft. Die erste und zweite Aequatorialstellung sind keine labilen Gleichgewichtslagen mehr, sondern das System unterliegt darin einer Kraft beziehlich $= \pm (M - M')$. Die erste Meridianstellung ist unter allen Umständen eine stabile Gleichgewichtslage, indem die im ersten Quadranten durchweg positive Kraft im zweiten Quadranten durchweg negativ wird, wie sie es darin überhaupt stets ist, gleichviel welche Combination der drei Functionen man annehme, und welchen Werth man den Constanten beilege. Was im dritten und vierten Quadranten und in der zweiten Meridianstellung stattfinde, hängt davon ab, ob

$$2m_0 \cos\varphi \,.\, \sin\beta > (M - M') \cos\frac{\varphi}{2}$$

werden könne oder nicht. Ist letzteres der Fall, so bleibt auch im dritten Quadranten die Kraft durchweg negativ,

im vierten wird sie, im Anschlufs an den ersten, wieder durchweg positiv, die zweite Meridianstellung ist eine labile Gleichgewichtslage (Fig. 3, II, *a*). Kann dagegen jene Bedingung erfüllt werden, so ist das Gleichgewicht in der zweiten Meridianstellung stabil, und zu beiden Seiten derselben findet sich symmetrisch eine labile Gleichgewichtslage (Fig. 3, II, *b*). Dieser Fall unterscheidet sich also hinsichtlich der Gleichgewichtslagen von dem I. nur insofern, als die beiden labilen Gleichgewichtslagen, deren Ort dort der Aequator war, hier sich der zweiten Meridianstellung um gleiche Bögen genähert haben; die stabilen Lagen sind dieselben auf dem Meridian.

III. $d = 0$ oder $M = M' = M_0$. $\mathfrak{M}$ und Φ kommen miteinander in Betracht. Es stellen sich sofort zwei Fälle dar.

a. Entweder nämlich ist der Unterschied

$$m_0 \cos\varphi . \cos\beta - M_0 \sin\frac{\varphi}{2}$$

schon für den kleinsten denkbaren Werth von β negativ, d. h.

$$m_0 \cos\varphi < M_0 \sin\frac{\varphi}{2}.$$

Alsdann ist die erste Aequatorialstellung eine stabile Gleichgewichtslage; die Kraft bleibt in den beiden ersten Quadranten negativ, und wird für $\beta = 180^\circ$ positiv, so dafs daselbst labiles Gleichgewicht herrscht. In den beiden anderen Quadranten kehren die Erscheinungen symmetrisch wieder (Fig. 3, III, *a*). Die Kraft, welche bei Störung des Systems aus seinem labilen Gleichgewicht in der zweiten Aequatorialstellung um einen kleinen Winkel rege wird, ist um $2 m_0 \cos\varphi$ gröfser als die, welche bei Störung des Systems aus seinem stabilen Gleichgewicht in der ersten Aequatorialstellung um denselben Winkel entsteht.

b. Oder $m_0 \cos\varphi > M_0 \sin\frac{\varphi}{2}$: in diesem Fall ist das Gleichgewicht in der ersten Aequatorialstellung labil. Diefs wird um so leichter eintreten, je gröfser $m_0 : M_0$ und je

kleiner $\sin \frac{\varphi}{2} : \cos \varphi$, oder je kleiner φ. Da aber für 90° das mit $\cos \beta$ behaftete Glied verschwindet, so mufs im ersten Quadranten eine stabile Gleichgewichtslage stattfinden, je kleiner φ, um so näher dem Meridian, mit dem sie für $\varphi = 0$ zusammenfällt (I. Hauptfall). Die Kraft im zweiten Quadranten ist durchweg negativ, in der zweiten Aequatorialstellung herrscht labiles Gleichgewicht, in den beiden anderen Quadranten kehrt Alles symmetrisch wieder. Man hat also zwei labile Gleichgewichtslagen auf dem Aequator, und zwei stabile im ersten und vierten Quadranten (Taf. I Fig. 3, III, *b*).

IV. Weder d noch $\varphi = 0$. Alle drei Curven gelten. Weder die Aequatorial-, noch die Meridianstellungen sind ferner Gleichgewichtslagen der einen oder anderen Art, sondern in der ersten Aequatorial- und der zweiten Meridianstellung erreichen D und Φ beziehlich ihr positives, in der zweiten Aequatorial- und der ersten Meridianstellung ihr negatives Maximum. Für $\beta = 0$ findet demgemäfs eine positive Kraft $(M - M') \cos \frac{\varphi}{2}$, für $\beta = 90°$ eine negative Kraft $(M + M') \sin \frac{\varphi}{2}$ statt. Dazwischen mufs die Gleichung $D + \mathfrak{M} - \Phi = 0$ einmal erfüllt seyn, man hat also eine stabile Gleichgewichtslage im ersten Quadranten, und zwar wegen des hinzugekommenen positiven Gliedes D, wenn sonst Alles unverändert blieb, näher dem Meridian als in dem Falle III, *b*. Im zweiten Quadranten herrscht durchweg negative Kraft; unter Umständen kann hier ein Maximum vorkommen. Im dritten Quadranten findet labiles Gleichgewicht statt, an einem Punkte, welcher um weniger als 180° von der stabilen Gleichgewichtslage im ersten Quadranten absteht (Fig. 3, IV, *a*). Im vierten Quadranten kann die Kraft durchweg positiv seyn, und zwar kann sie ein Maximum oder ein Minimum besitzen. Es kann aber auch das Minimum soweit gehen, dafs die Curve die Abscissenaxe zweimal schneidet, wo denn zwischen den Schneidepunkten die Kraft negativ, der erste Schneidepunkt eine

stabile, der zweite eine labile Gleichgewichtslage wird (Fig. 3, IV, *b*). Alle Symmetrie hat also jetzt aufgehört; nur für

$$(M-M')\cos\frac{\varphi}{2}=(M+M')\sin\frac{\varphi}{2}$$

sind die stabilen und labilen Gleichgewichtslagen wieder symmetrisch angeordnet in Bezug auf den Durchmesser, der den 135°-Punkt mit dem 315°-Punkt verbindet. Die Bedingung für das Auftreten der beiden Gleichgewichtslagen im vierten Quadranten heifst alsdann

$$2m_0\cos\varphi\cos 45^\circ > (M-M')\cos\frac{\varphi}{2}+(M+M')\sin\frac{\varphi}{2}.$$

Läfst man d oder φ oder beide in der Vorstellung kleiner werden, so nähert sich der Zustand dem entsprechenden unter denen, die wir schon unter den einzelnen Nummern betrachtet haben. Wichtiger ist die Erwägung, was sich ereigne, wenn m_0 im Vergleich zu $M-M'$ und $\sin\frac{\varphi}{2}$ sehr klein wird, da, wenn auch m_0, wie bemerkt, physikalisch nicht $=0$ werden kann, dieser Fall doch, wegen des unvollkommenen Parallelismus der Nadeln und ihres im Vergleich zu m_0 allzu beträchtlichen Unterschiedes, in Wirklichkeit gerade der am häufigsten vorkommende ist, ja bis zu Hrn. Sauerwald der allein beobachtete war. Wie man leicht erkennt, bestehen alsdann die beiden Gleichgewichtslagen im vierten Quadranten nicht, und die beiden anderen entfernen sich, unter sonst gleichen Umständen, je kleiner m_0, um so mehr, die stabile von der ersten Meridian-, die labile von der zweiten Aequatorialstellung, um sich dem nämlichen Durchmesser zu nähern, mit dem sie für $m_0=0$ zusammenfallen (Fig. 3, V.). Die Lage dieses Durchmessers, zu dessen beiden Seiten die Kräfte symmetrisch vertheilt sind, wird bestimmt durch die Gleichung

$$\operatorname{tg}\beta=\frac{M-M'}{M+M'}\cot\frac{\varphi}{2};$$

welche mit der von Hrn. Lloyd gegebenen (I) gleichbedeutend ist, und mit Hülfe einer ähnlichen Construction

die nämlichen Schlüsse zuläfst, wobei aber die Gröfse von φ unbeschränkt bleibt.

Versucht man nunmehr das Ermittelte auf Hrn. Sauerwald's Beobachtung anzuwenden, so läfst sich so viel sagen, als dafs jedenfalls an seinen Nadelpaaren φ noch nicht ganz $= 0$ gewesen sey, weil nämlich die beiden stabilen Gleichgewichtslagen nicht in den Meridian fielen. Ob $d = 0$ war oder noch einen endlichen Werth besafs, würde davon abhangen, ob die stabilen Gleichgewichtslagen in gleichem oder in ungleichem Abstand vom Meridian, und dem entsprechend die labilen genau oder nicht genau auf dem Aequator stattfanden (vergl. Fig. 3, III, *b* und IV, *b*), worüber es an Bestimmungen gebricht. Unter allen Umständen setzt das Bemerkbarwerden der vertheilenden Wirkung der Erde voraus, dafs d und φ beide äufserst klein seyen, und Hrn. Sauerwald's Wahrnehmung liefert einen neuen Beweis dafür, dafs es ihm gelungen sey, wenn nicht die magnetische Gleichheit, doch den Parallelismus seiner Nadelpaare weiter zu treiben, als irgendwer vor ihm.

Diese Wahrnehmung lehrt uns, ohne Messung der Schwingungsdauer, die bei sehr astatischen Nadelpaaren nur unsichere Ergebnisse liefert, beurtheilen, nicht allein, ob ein gegebenes Nadelpaar den höchsten Grad der Astasie erreicht habe, dessen es vermöge des Parallelismus seiner Axen fähig ist, sondern auch, ob dieser Grad so hoch sey, wie man ihn wirklich herzustellen vermag.

Eine messende Untersuchung so hoch astatischer Nadelpaare zur Prüfung obiger Theorie würde unter anderen fast unbesiegbaren Schwierigkeiten noch ganz besonders auf die stofsen, dafs es an einem Mittel fehlt, eine labile Gleichgewichtslage scharf zu bestimmen. Eine solche Untersuchung würde sich übrigens um so weniger der Mühe verlohnen, als man auch jetzt noch nicht auf einen vollkommenen Einklang der Erfahrung mit der Theorie rechnen dürfte. Noch immer ist diese nur als eine erste Annäherung zu betrachten, wobei mindestens zwei Umstände

vernachlässigt sind, welche scheinen bei hinreichend genauer Beobachtung zu Abweichungen Anlafs geben zu müssen.

Erstens haben wir $m = m' = m_0 = \text{const.}$ gesetzt. Diefs hätte wenig zu sagen, insofern dadurch nur die Natur des Stahls u. d. m. als in beiden Nadeln innerhalb gewisser Gränzen identisch aufgefafst wäre. Allein die Einführung solcher constanten Coëfficienten überhaupt, um die Stärke der durch die Erde erzeugten secundären Momente für ein gegebenes Azimuth zu bemessen, ist nicht in aller Strenge zulässig. Sie setzt voraus, was in Wirklichkeit nicht zutrifft, dafs eine noch so stark magnetisirte Nadel durch eine äufsere magnetische Kraft einen stets dieser Kraft proportionalen positiven oder negativen Zuwachs erhalte. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes verwickelt sich die Sache aufserordentlich, da an Stelle von m, m' neue und unbekannte Functionen der Ablenkung der Nadeln aus dem Meridiane treten.

Für's zweite ist zu bedenken, dafs auch die beiden Nadeln auf einander eine vertheilende Wirkung ausüben, durch welche sie sich gegenseitig in astatischer Anordnung verstärken, in umgekehrter schwächen [1]). Diefs würde nicht blofs zur Folge haben, dafs Messungen von M, M' an den einzelnen Nadeln, von $M - M'$ am astatischen, oder von $M + M'$ am verkehrt zusammengefügten Nadelpaar nicht mit einander stimmen könnten, sondern es würde auch die Stärke der Wirkung, welche die eine Nadel auf die andere ausübt, soviel es sich ohne Rechnung übersehen läfst, abermals eine verwickelte Function des Azimuths seyn. In der That würde für $\varphi = 0$ und $d = 0$ in den beiden Aequatorialstellungen die eine Nadel die andere eben so sehr verstärken, wie diese jene; hingegen in einer der Meridianstellungen würde die durch die Erde verstärkte Nadel die dadurch geschwächte unstreitig mehr stärken, als diese jene, so dafs der Unterschied der Nadeln in dieser Stellung kleiner als in jener ausfiele.

1) Vergl. Poggendorff in diesen Annalen, 1838, Bd. XLV, S. 375 ff.

II. *Ueber den allgemeinen Fortschritt der Fransen in dünnen Quarz- und Kalkspathplatten, welche unter einem beliebigen Winkel mit der optischen Axe zugeschnitten sind;*

von Freyss und Schlagdenhauffen.

1. Bringt man zwischen den Polarisator und den Analysator eines passenden Polarisations-Apparates eine dünne parallelseitige Platte, welche aus einem doppeltbrechenden Krystalle geschnitten ist, so sieht man homochromatische Fransen mit oder ohne neutrale Linien. Diese Phänomene kann man auf vielerlei Arten vermannichfaltigen, durch den Stoff des Krystalles, die Neigung des Schnittes gegen die optische Axe, die relativen Stellungen der Hauptschnitte des Polarisators, der Platte und des Analysators, das Aufeinanderlegen zweier Platten unter verschiedenen Bedingungen, u. s. w.; sehr viele solcher Beobachtungen sind gemacht worden, und mehrere einzelne Fälle hat man erklärt. Da wir nun bemerken, dafs in den einaxigen Krystallen die Fransen kreisförmig sind, wenn die Axe winkelrecht ist, hyperbolisch, wenn sie parallel ist, und krummlinige Streifen bilden, wenn sie eine Neigung von 45° hat, so haben wir uns in dieser Abhandlung vorgenommen, die ununterbrochene Verwandlung der kreisförmigen Fransen in hyperbolische zu erforschen, wann die Axe, zuerst auf der Platte winkelrecht, sich immer mehr neigt bis sie parallel wird.

Unsere Beobachtungen haben wir mit der Turmalinzange und der Flamme des gesalzenen Alkohols gemacht, da uns sonst kein anderer Apparat zu Gebote stand.

2. Nennen wir, Fig 1 Taf. II, in horizontalem Durchschnitte, *FL* die Flamme des Alkohols, *PP* den Polarisations-Turmalin, *CC* die Krystallplatte, *AA* den Analysator-Turmalin, *O* das optische Centrum des Auges, welches in der geometrischen Axe *OF* des Apparates steht. Die Strah-

len, welche ein beliebiger Punkt L der Flamme ausgiebt, bilden einen konisch divergirenden Büschel, welcher in dem Auge auf einen Punkt l der Netzhaut convergirt; die Axe dieses Büschels ist der Strahl Ll, welcher durch das optische Centrum O geht, ohne von seiner Richtung abzuweichen: er erleidet nur eine Verrückung seitwärts durch die Brechkraft der Turmalinzange. Diesen einzigen Mittelstrahl ins Auge fassend, wollen wir nun seinen Gang in dem oben erwähnten Apparate untersuchen.

Der Punkt L der Flamme, Fig. 2 Taf. II, sendet einen Strahl LI aus, welcher durch den Turmalin PP zerlegt wird, einerseits in einen gewöhnlichen Strahl IO nach dem Hauptschnitte polarisirt, andrerseits in einen aufsergewöhnlichen IE, nach dem Perpendiculärschnitte polarisirt; der gewöhnliche Strahl wird durch den Turmalin ausgelöscht, der aufsergewöhnliche allein entweicht nach EK mit seiner einfallenden Richtung gleichlaufend; während er die Platte CC durchläuft, wird er doppelt gebrochen; der gewöhnliche und der aufsergewöhnliche Stahl haben jeder eine besondere Richtung und Schnelligkeit im Innern der Platte, und dadurch erhalten sie einen gewissen Gangunterschied: die ausfahrenden Strahlen FL und $F'L'$ sind polarisirt, der eine in dem Hauptschnitte der Platte, der andere in einer auf den Hauptschnitt senkrechten Ebene. Der Analysator AA zerlegt jeden der beiden Strahlen, aber er löscht die gewöhnlichen Strahlen aus, und läfst nur die aufsergewöhnlichen LM und $L'M'$ durchlaufen, welche nach MN und $M'N'$ austreten. Diese austretenden Strahlen behalten den Gangunterschied, welche sie in ihrem Laufe durch die Platte erhalten haben, aber sie polarisiren sich beide in dem Perpendiculärschnitte des Analysators; jedoch interferiren sie nicht, weil sie zu weit von einander stehen. Wenn wir aber den Strahl $LKFN$ mit sich selbst gleichlaufend herabrücken, so dafs der Punkt F auf F' fällt, wird er die Richtung $L'K'F'N'$ annehmen, und mit dem Strahle $LKF'N'$ von dem Punkt F' an coïndiciren; die Interferenz

wird nun stattfinden, wenn die zwei Strahlen aus dem Analysator treten.

Die Interferenz wird also durch zwei parallele und sehr benachbarte Strahlen LI und $L'I'$ hervorgebracht, deren einer gewöhnlich durch die Platte CC gebrochen wird, der andere aufsergewöhnlich, und welche sich in F' auf der zweiten Fläche der Platte vereinigen, von wo an sie in ihrem ferneren Gange coïncidiren.

3. Die Lichtstärke des ausfahrenden Strahls $M'N'$, welcher aus der Interferenz entsteht, erhält man durch die Formel

$$I = \sin^2\beta + \sin 2\alpha \sin 2(\alpha - \beta) \sin^2 \frac{\pi\delta}{\lambda};$$

δ ist der Gangunterschied; α und β sind die Winkel, welche respectiv die Hauptschnitte der Platte und des Analysators mit der ursprünglichen Polarisationsebene bilden (diese Polarisationsebene ist der Perpendiculärschnitt des Polarisator-Turmalins.)

Im Raume sind die Fransen konische Oberflächen, deren Scheitelpunkt das Centrum des Auges ist und deren Zeugelinien die Interferenzstrahlen von gleicher Lichtstärke sind; die Mittellinien der hellen und dunklen Fransen entsprechen den Maxima und den Minima der Lichtsiärke. Wenn man nun bei einer Beobachtung der Platte und dem Analysator gewisse Stellungen giebt, so nehmen die Winkel α und β bestimmte Werthe an, und die Fransen, welche man sieht, sind die geometrischen Oerter der Strahlen, welche den nämlichen Gangunterschied δ haben; kreuzt man z. B. die Turmaline, und stellt man den Hauptschnitt der Platte zu 45°, (welche Stellung das Phänomen am besten erzeugt) so hat man $\beta = 0$, $\alpha = 45°$, und die Formel wird

$$I = \sin^2 \frac{\pi\delta}{\lambda}.$$

Die Mittellinien der hellen Fransen entsprechen alsdann $\delta = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$, diejenigen der dunklen Fransen $\delta = 2n\frac{\lambda}{2}$.

Sind die Turmaline im Gegentheil parallel, so hat man $\beta = 90$ und $I = \cos^2 \frac{\pi\delta}{\lambda}$; die Mittelllinien der hellen Fransen entsprechen $\delta = 2n\frac{\lambda}{2}$, die der dunklen $\delta = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$.

4. Um die Form der Fransen zu bestimmen, ist also der Gangunterschied δ zu berechnen. Nennen wir (Fig. 3 Taf. II) CC die Krystallplatte, EK und $E'K'$ die zwei einfallenden parallelen Strahlen der Fig. 2, welche nach KF' und $K'F'$ gebrochen werden, und nach $F'L'$ auslaufen. Die Berechnung von I setzt voraus, dafs die einfallenden Strahlen die nämliche Schwingungsweite haben; wir wollen ferner voraussetzen, dafs sie den nämlichen Gang haben, d. h., dafs wenn man KB senkrecht auf $E'K'$ zieht, die Punkte K und B in übereinstimmender Schwingung sind.

Diefs vorausgesetzt, durchläuft der eine Strahl in der Luft den Weg BK' mit einer Schnelligkeit, welche wir $= 1$ setzen wollen, und in dem Krystalle den Weg $K'F'$ mit einer ihm eigenen Schnelligkeit; der andere Strahl durchläuft in dem Krystalle den Weg KF' mit einer anderen Schnelligkeit. Wir nehmen an, dafs der Weg, welchen der Erste in der Luft durchläuft, durch das Wegübermaafs, das der zweite im Krystalle durchläuft, ausgeglichen werde. Diese Approximation kann man auf folgende Art rechtfertigen.

Ziehen wir $B'K'$ perpendiculär auf KF', so haben wir $KB' = KK' \sin KK'B'$ und $BK' = KK' \sin BKK'$.

Nun ist BKK' der Einfallswinkel des Strahles EK, und $KK'B'$ ist sein Brechungswinkel; bezeichnet also n den Brechungsindex, so hat man $\sin BKK' = n \sin KK'B'$, und demzufolge $BK' = nKK' \sin KK'B' = nKB'$. Da nun der gebrochene Strahl den Weg KB' mit einer Schnelligkeit $\frac{1}{n}$ durchläuft, so hat er den nämlichen Gang, wie wenn er in der Luft einen Weg $nKB' = BK'$ durchlaufen hätte.

Andererseits ist der Unterschied zwischen der perpendiculären Linie $F'B'$ und der schiefen $F'K'$ sehr gering, und kann vernachlässigt werden, wegen des kleinen Werthes

des Winkels $K'F'B'$, welcher um so kleiner ist als die Einfallsneigung und die Doppelbrechkraft des Krystalls selbst geringer sind. Diese Approximation kommt darauf hinaus, den beiden Strahlen den nämlichen geometrischen Gang anzuweisen, so wohl aufser dem Krystall als innerlich; der Gangunterschied wird nur aus dem Unterschiede des gewöhnlichen und des aufsergewöhnlichen Brechindices entstehen. Da der geometrische Gang des gewöhnlichen Strahls für die Berechnung am bequemsten ist, so haben wir denselben gewählt.

5. Das Problem also vereinfacht, wird der Gangunterschied durch die Formel $(m-\mu)e'$ ausgedrückt, in der m und μ respectiv der gewöhnliche und der aufsergewöhnliche Brechungsindex sind, und e' die durchlaufene Dicke.

Die Dicke e' berechnet sich leicht; wenn e die Dicke KD der Platte ist (Fig. 4 Taf. II), r der Brechungswinkel DKF' so hat man $e'=\frac{e}{\cos r}$. Der Brechungsindex m ist bestimmt. Der Index μ mufs aus den Principalindexen und aus der Neigung der optischen Axe berechnet werden. Nennen wir (Fig. 5 Taf. II), CBD die Fläche des Krystalls, LEK die Einfallsebene und LI den Einfallsstrahl, $NIA'A$ den Hauptschnitt und IA die Richtung der Axe; bezeichnen wir durch i den Einfallswinkel LIN, durch ψ die Neigung der Axe AIA', durch π das Azimut der Einfallsebene $A'IK$. Die Huyghens'sche Construction bestimmt den aufsergewöhnlichen Strahl. Denken wir uns um den Punkt I als Centrum ein Revolutions-Ellipsoïd, dessen Axe IA ist; die Axen der Meridian-Ellipse sind $a=\frac{1}{m'}$ $b=\frac{1}{m}$, wenn m und m' die Hauptindexe bezeichnen. Führen wir durch den Punkt I die einfallende Welle, deren Spur auf der Einfallsebene, die Linie IM, auf LI perpendiculär ist. Im Winkel MIK sey eine Linie MK, auf IM perpendiculär, und $=1$, gezogen (wir setzen die Schnelligkeit des Lichtes in der Luft $=1$); durch den Punkt K und in der Fläche des Krystalls, sey DB perpendiculär auf IK gezo-

gen; endlich führen wir durch DB eine das Ellipsoïd tangirende Ebene, und sey R der Tangenzpunkt; der aufsergewöhnliche Strahl wird nach IR gerichtet seyn, und sein Index ist $\mu = \frac{1}{IR}$.

Wir müssen also $\frac{1}{IR}$ berechnen aus den gegebenen Quantitäten m, m', i, π, ψ. Führen wir (Fig. 5 Taf. II) eine Linie ID perpendiculär auf IB und demzufolge auf IA. Nehmen wir IA für Z-Axe, ID für X-Axe und für Y-Axe eine Linie IY, die auf den beiden vorhergehenden perpendiculär ist (Fig. 6); dann ziehen wir in der Fig. 6 die Linien IB, BD, IK der Fig. 5 Taf. II.

Durch die Linie BD soll eine Ebene geführt werden, die das um IZ beschriebene Revolutions-Ellipsoïd tangirt, und dann mufs die Länge des Trägerstrahls, der auf den Berührungspunkt zuläuft, berechnet werden. Ohne diese Rechnung ausführlich niederzuschreiben, geben wir nur folgende Resultate:

$$\frac{\delta}{e} = \frac{P^2 - bp}{P^2 b} + \frac{a^2 b^2 (a^2 - b^2)}{P^2 N^4} \sin i \cos \pi$$
$$+ \frac{a^2 bp (a^2 p^2 - P^4) + b^2 (P^2 - bp) P^4}{2 P^6 b} \sin^2 i$$
$$+ \frac{a^4 N^8 (b^4 - p^4) - a^2 P^4 N^8 (b^2 - p^2) - 5 a^4 b^4 (a^2 - b^2)^2 P^4}{2 p N^8 P^6} \sin^2 i \cos^2 \pi$$

wo $p^2 = a^2 \cos^2 \psi + b^2 \sin^2 \psi$, $P^4 = a^4 \cos^2 \psi + b^4 \sin^2 \psi$,
$N^4 = a^4 \cot \psi + b^4 \operatorname{tg} \psi$;

alle Potenzen von sin i, die die zweite übersteigen, sind vernachlässigt worden.

6. Wir haben gesehen, dafs eine Franse eine konische Oberfläche ist, deren Scheitelpunkt das optische Centrum des Auges ist, und deren Zeugelinien die Interferenzstrahlen von gleicher Lichtstärke sind. Das Auge sieht die Fransen nach dem Durchschnitte dieser Oberfläche mit einer Ebene V (Fig. 7), welcher senkrecht auf der Axe des Apparats in der Gesichtsweite OD steht. Suchen wir also die Gleichung dieses Durchschnittes.

Nehmen wir (Fig. 7) für X-Axe die Linie DX, Spur des Hauptschnittes der Platte auf der Ebene V; für Y-Axe eine Linie DY, senkrecht auf DX. Betrachten wir einen Strahl LO, Zeugelinie der Oberfläche, und verlängern wir ihn bis M, wo er auf die Ebene V stöfst. Da die Linie OD auf der Platte senkrecht ist, so ist der Winkel MOD dem Einfallswinkel i gleich, und die Ebene MDO ist die Einfallsebene; da ODX der Hauptschnitt ist, so hat man $MDX = \pi$. Dieses vorausgesetzt, ziehen wir die Coordinaten x und y des Punktes M, so haben wir $x = MD\cos\pi$, $y = MD\sin\pi$, $MD = OD\,\mathrm{tg}\,i = OD\sin i$, wenn der Winkel i gering genug ist. Demzufolge, wenn wir $OD = 1$ setzen, $x = \sin i\cos\pi$, $y = \sin i\sin\pi$. Setzt man nun diese Werthe in die allgemeine Gleichung des Gangunterschiedes, so erhält man die Gleichung der Fransen, welche von folgender Form ist

$$Ay^2 + Bx^2 + Cx + D + \frac{\delta}{e} = 0.$$

7. Die Coëfficienten sind zu complicirt, als dafs man die Gleichung unter dieser allgemeinen Form discutiren könnte. Wir haben sie mit Zahlen auf zwei bestimmte Fälle angewendet, den Quarz und den Kalkspath, welche die Typen der positiven und der negativen Krystalle vorstellen.

Für jeden Coëfficienten haben wir die Zahlenwerthe berechnet, welche er annimmt, wenn ψ von 10 zu 10 Graden zunimmt; wir haben alsdann die Werthe von ψ als Abscisse, die des Coëfficienten als Ordinaten genommen, und eine Reihe von Punkten erhalten, durch welche wir eine ununterbrochene Linie gezogen haben; dann haben wir eine Interpolationsformel gesucht, welche diese Linie auf eine einfachere Art darstellt als der allgemeine Ausdruck des Coëfficienten. Endlich haben wir die Interpolationsformel an die Stelle des Coëfficienten in die Gleichung der Fransen gesetzt, und so folgende Gleichungen erhalten.

Quarz. $(0{,}00283 - 0{,}00091\cos 2\psi)\,y^2 + (0{,}00090 - 0{,}00284\cos 2\psi)x^2 + 0{,}00592\sin 2\psi\,.\,x + 0{,}00916\cos^2\psi + \frac{\delta}{e} = 0.$

Kalkspath. $\left.\begin{array}{l} -0{,}05242 \\ +0{,}03062\cos 2\psi \\ -0{,}00965\cos^2 2\psi \end{array}\right\} y^2$ $\left.\begin{array}{l} +0{,}00546 \\ +0{,}05731\cos 2\psi \\ -0{,}04083\cos^2 2\psi \end{array}\right\} x^2$

$\left.\begin{array}{l} -0{,}11094\sin 2\psi \\ +0{,}03582\sin 2\psi\cos 2\psi \end{array}\right\} x$ $-0{,}17353\cos^2\psi + \frac{\delta}{e} = 0$
$-0{,}01682\sin^2 2\psi$

8. Hier aufserdem zwei Beispiele von Berechnung der Coëfficienten, das erste sich auf den Quarz beziehend, das zweite auf den Kalkspath:

Quarz; Coëfficient von y^2. — Die allgemeine Formel giebt

$$A = \frac{-a^2 b p (a^2 p^2 - P^4) - b^3 (P^2 - bp) P^4}{2 P^6 b}$$

wo $p^2 = a^2\cos^2\psi + b^2\sin^2\psi$ $P^4 = a^4\cos^2\psi + b^4\sin^2\psi$.

Setzt man nach und nach $\psi = 0°,10 \ldots 90°$, so erhält man die Werthe von A, welche sich in der ersten Columne der Tabelle I befinden; die Linie, welche aus diesen Zahlen entsteht, ist in der Fig. 8 Taf. II dargestellt. Um sie zu interpoliren, bemerken wir, dafs sie die Form einer Cosinusoïde hat, deren Gleichung $y = a + b\cos 2\psi$ ist. Setzt man $\psi = 0$ und $\psi = 90°$, so sieht man, dafs a die Halbsumme der äufsersten Werthe von A ist, und b die Halbdifferenz; daraus folgt $a = 0{,}00283$ und $b = -0{,}00091$; folglich wird die Formel $y = 0{,}00283 - 0{,}00091\cos 2\psi$. Es bleibt übrig uns zu überzeugen, dafs sie die Linie treu genug ausdrücke; zu diesem Zwecke berechnen wir die Werthe von y für $\psi = 0°,10 \ldots 90°$; sie befinden sich in der dritten Columne der Tabelle I. Die Differenzen sind in der vierten Columne; wie man sieht, können sie vernachlässigt werden.

Tabelle I.

Werthe von ψ.	Werthe von A.	Werthe von y.	Differenzen.
0	0,00192	0,00192	0
10	0,00198	0,00198	0,00000
20	0,00214	0,00213	0,00001
30	0,00239	0,00237	0,00002
40	0,00269	0,00268	0,00001
50	0,00301	0,00299	0,00002
60	0,00331	0,00329	0,00002
70	0,00354	0,00353	0,00001
80	0,00369	0,00368	0,00001
90	0,00375	0,00374	0,00001

Kalkspath; Constante $D = -\frac{P^2 - bp}{P^2 b}$. Die Linie der Fig. 9 Taf. II ist die graphische Darlegung der Werthe von D, welche in der zweiten Columne der Tab. II enthalten sind; sie hat die Form einer Cosinusoïde, deren Gleichung ist $y = -a - a\cos 2\psi = -2a\cos^2\psi$; setzt man $\psi = 0$, so erhält man $2a = 0{,}17353$, demzufolge $y = -0{,}17353\cos^2\psi$. Die Werthe von y befinden sich in der dritten Columne, und die Differenzen $D' = D - y$ in der vierten. Da diese Differenzen nicht können vernachlässigt werden, so mufs man sie wieder interpoliren.

Diese Interpolation wird wie die vorhergehende ausgeführt: die Linie der Werthe von D' (Fig. 9) hat die Form einer Cosinusoïde, deren Gleichung ist $y' = -a' + a'\cos 4\psi = -2a'\sin^2 2\psi$; die Constante $2a'$ ist für jeden Werth von ψ durch die Formel $D' = -2a'\sin^2 2\psi$ berechnet worden; ihr mittlerer Werth ist 0,01682; die Formel $y' = -0{,}01682\sin^2 2\psi$ giebt alsdann die Zahlen der fünften Columne der Tab. II.; die Differenzen zwischen D' und y', welche sich in der sechsten Columne befinden, sind vernachlässigt worden, so dafs $D' = y'$. Die Gleichung $D' = D - y$ giebt daher $D = y + y'$, und, wenn man an die Stelle von y und y' ihre Werthe setzt:

$$D = -0{,}17353\cos^2\psi - 0{,}01682\sin^2 2\psi.$$

Tabelle II.

ψ	Werthe von D	Werthe von y	Werthe von D'	Werthe von y'	Unterschiede
0	—0,17353	—0,17353	0	0	0.
10	—0,16993	—0,16830	—0,00163	—0,00197	0,00038
20	—0,15918	—0,15323	—0,00595	—0,00695	0,00100
30	—0,14145	—0,13015	—0,01130	—0,01262	0,00131
40	—0,11735	—0,10183	—0,01552	—0,01632	0,00060
50	—0,08830	—0,07170	—0,01660	—0,01632	—0,00028
60	—0,05712	—0,04338	—0,01374	—0,01262	—0,00112
70	—0,02833	—0,02030	—0,00803	—0,00695	—0,00108
80	—0,00760	—0,00523	—0,00237	—0,00197	—0,00040
90	0	0	0	0	0

9. Die Fig. 10 Taf. II giebt die Linien, die sich auf den Quarz beziehen (Q) und auf den Spath (S), diese letzteren in zehn Mal geringerem Maafsstabe als die ersten. Man sieht leicht, dafs die Coëfficienten der nämlichen Glieder durch Linien von nämlicher Form, aber von entgegengesetztem Zeichen dargestellt sind. Es folgt daraus, dafs, wenn man die Zeichen der Gleichung des Kalkspaths verändert, beide Gleichungen von der Form sind:

$$Ay^2 + Bx^2 + Cx + D \pm \frac{\delta}{e} = 0,$$

das Zeichen + bezieht sich auf den Quarz und auf positive Krystalle im Allgemeinen, dafs Zeichen — auf den Kalkpath und negative Krystalle; die Coëfficienten wechseln nach den Linien der Fig. 10 Taf. II.

Discussion.

10. Die zu discutirenden Gleichungen sind

Quarz.

$$\left.\begin{matrix} 0{,}00283 \\ -\,0{,}00091\cos 2\psi \end{matrix}\right\} y^2 \quad \left.\begin{matrix} +0{,}00090 \\ -\,0{,}00284\cos 2\psi \end{matrix}\right\} x^2$$

$$+(0{,}00592\sin 2\psi)x + 0{,}00916\cos^2\psi + \frac{\delta}{e} = 0$$

Kalkspath.

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}05242 \\ -\ 0{,}03062\cos 2\psi \\ +\ 0{,}00965\cos^2 2\psi \end{array}\right\} y^2 \quad \left.\begin{array}{l} -\ 0{,}00546 \\ -\ 0{,}05731\cos 2\psi \\ +\ 0{,}04083\cos^2 2\psi \end{array}\right\} x^2$$

$$\left.\begin{array}{l} +\ 0{,}11094\sin 2\psi \\ -\ 0{,}01791\sin 4\psi \end{array}\right\} x \quad +\ 0{,}17353\cos^2\psi \quad +\ 0{,}01682\sin^2\psi \quad -\frac{\delta}{e} = 0$$

Ihre allgemeine Form ist $Ay^2 + Bx^2\,Cx + D \pm \frac{\delta}{e} = 0$. Die Mittellinie der Fransen entsprechen einem Gangunterschiede $\delta = n\frac{\lambda}{2}$, wo n eine ganze, gerade oder ungerade Zahl ist, die den Rang der Fransen angiebt.

Betrachten wir zuerst den besonderen Fall, wo $n = 0$. Die Fransen dieses Ranges bildet, wie wir es bald sehen werden, das Centrum der Kreise, welche man in den perpendiculären Platten beobachtet; wir nennen sie demzufolge Centralfransen. Ihre Gleichung

$$Ay^2 + Bx^2 + Cx + D = 0$$

stellt eine Linie zweiten Grades vor, welche, wegen der Veränderlichkeit der Coëfficienten, zugleich ihre Form, ihre Gröfse und ihre Stellung verändert.

11. *Veränderung der Stellung.* Erinnern wir uns, dafs die Fransen auf zwei rechtwinklige Axen bezogen sind, welche durch den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes, den Ursprung der Coordinaten, geführt sind; die X-Axe ist nach dem Hauptschnitte der Platte gerichtet, und ihr positiver Theil ist die Projection desjenigen Theiles der optischen Axe, welcher gegen das Einfallslicht steht: dieses fliefst aus dem Vergleiche der Figuren 5 und 7, in welchen der Winkel π auf die nämliche Art gezählt werden soll. Dieses vorausgesetzt, zeigen die Anwesenheit eines Gliedes in x, und die Abwesenheit eines Gliedes in y, dafs die eine Axe der Linie beständig auf der X-Axe steht, während die andere in einer veränderlichen Entfernung von der Y-Axe steht, welcher sie fortwährend parallel ist. Die Linie verändert also ihre Stellung, indem sie nach dem Hauptschnitte verrrückt

wird. Untersuchen wir wie diese Verrückung mit der Neigung der optischen Axe fortschreitet.

Zu diesem Zwecke, bestimmen wir zuerst die Abscisse des Centrums; wenn wir sie α nennen, und die Linie auf ihr Centrum und ihre Axen beziehen, so müssen wir x in $x+\alpha$ umwandeln, und den Coëfficienten des Gliedes in $x=0$ setzen; daraus wird

$$Ay^2 + Bx^2 + (2B\alpha + C)x + B\alpha^2 + C\alpha + D = 0$$
$$\text{mit } 2B\alpha + C = 0.$$

Die Abscisse des Centrums ist alsdann $\alpha = -\frac{C}{2B}$ und die Franse auf ihr Centrum und ihre Axen bezogen, hat zur Gleichung

$$Ay^2 + Bx^2 + D' = 0, \text{ wo } D' = D - \frac{C^2}{4B}.$$

Wenn wir die Werthe von α für $\psi = 0, 10 \ldots 90$ berechnen, so erhalten wir die Zahlen der Columne der Tab. III (Seite 27), und eine Linie, welche in der Fig. 4 Taf. I unter dem Namen Linie der Centra dargestellt ist. Der Fortschritt dieser Linie zeigt, dafs je nachdem ψ abnimmt von 90° an, das Centrum der Fransen sich mehr und mehr vom Mittelpunkte des Gesichtsfeldes entfernt, auf dem negativen Theile der X Axe. Es entweicht ins Unendliche, wenn ψ einen bestimmten Werth annimmt, welchen man findet, indem man den Nenner B des Werthes von $\alpha = 0$ setzt; daraus folgt

Quarz $0{,}00090 - 0{,}00284 \cos 2\psi = 0$ woraus $\psi = 35° 46'$
Spath $- 0{,}00546 - 0{,}05731 \cos 2\psi + 0{,}04083 \cos^2 2\psi = 0$
woraus $\psi = 47° 34'$.

Von da an erscheint das Centrum der Fransen wieder auf der Seite der positiven X Axe, und nähert sich unaufhörlich dem Mittelpunkte des Gesichtsfeldes, mit welchem es coïncidirt, wenn $\psi = 0$.

Wir haben diese Consequenzen auf experimentellem Wege bewährt gefunden, wenigstens in den Gränzen der Genauigkeit, welche die Turmalinzange gestattet. In den

perpendiculären Platten ist das Centrum der Fransen im Mittelpunkte des Gesichtsfeldes; giebt man der optischen Axe eine zunehmende Neigung, so entfernt es sich von dem Mittelpunkte, in der Richtung nach welcher sich derjenige Theil der optischen Axe, welcher gegen das ausfallende Licht liegt, projicirt.

12. *Veränderung der Form.* Um die Veränderung der Form, abgesondert von der Veränderung der Stellung, bequem zu untersuchen, nehmen wir die Gleichung der Linie, die auf das Centrum und die Axen bezogen ist; sie ist, wie man gesehen hat, von der Form

$$Ay^2 + Bx^2 + D' = 0, \text{ wo } D' = D - \frac{C^2}{4B}.$$

Die Zahlenwerthe von D' sind in der Tab. III, und die Coëfficienten A, B, D' in der Fig. 11 Taf. II dargestellt, in welcher die Linien Q sich auf dem Quarz, S auf den Spath beziehen, diese letzteren in 10mal geringerem Maafsstabe als die ersten.

Tabelle III.

Werthe von D'.

ψ	Quarz	Spath
0	0,00916	0,1735
10	0,00949	0,1788
20	0,01106	0,1956
30	0,02010	0,2389
40	—0,01101	0,4673
50	—0,00174	—0,2589
60	—0,00039	—0,0405
70	—0,00006	—0,0060
80	—0,00002	—0,0002
90	0	0

Diese Linien erleichtern sehr die Discussion. Man sieht zuerst, dafs, wenn ψ zwischen 90° und dem Werthe, welcher B vernichtet, enthalten ist, die Coëfficienten A und B positiv sind, während D' negativ ist. Demzufolge stellt die Gleichung eine Ellipse vor.

Wenn ψ zwischen 0 und dem Werthe, welcher B vernichtet, enthalten ist, so ist A positiv, B negativ und D' positiv. Die Gleichung stellt eine Hyperbel vor, deren reelle Axe nach der X-Axe, und deren imaginäre Axe nach der Y-Axe gerichtet ist.

Endlich wenn ψ einen solchen Werth hat, dafs $B = 0$, so stellt die Gleichung $Ay^2 + Bx^2 + D' = 0$ nichts mehr vor, denn um sie zu erhalten, haben wir durch B dividirt, nur das Glied in x in der ursprünglichen Gleichung zu vernichten, was nicht mehr erlaubt ist, wenn $B = 0$. Kommen wir also zur ursprünglichen Gleichung zurück. Wenn $B = 0$, so wird sie $Ay^2 + Cx + D = 0$, und stellt eine Parabel vor, weil A, C, D endliche und bestimmte Werthe haben.

Untersuchen wir etwas näher jede dieser drei Formen der Fransen.

13. *Ellipse.* Für $\psi = 0$ hat man $D' = 0$; da A und B positiv sind, kann die Gleichung nur durch $x = 0$, $y = 0$ bewährt werden, und giebt den Ursprungspunkt der Coordinaten. Die Franse ist also zu einem Centralpunkt reducirt. Da man zu gleicher Zeit $A = B$ hat, kann man immer diesen Centralpunkt als das Aequivalent eines Kreises betrachten.

Wenn ψ von 90° an abnimmt, so stellt die Gleichung eine Ellipse vor, deren Axen sind $a^2 = -\frac{D'}{B}$, $b^2 = -\frac{D'}{A}$, wenn man a diejenige nennt, welche nach der X-Axe, b diejenige, welche nach der Y-Axe gerichtet ist. Die Form der Ellipse hängt von dem Verhältnifs $\frac{a}{b} = \frac{B}{A}$ ab, dessen Werthe sich in der Tab. IV befinden; wenn man die Einheit durch b darstellt, und durch a das Verhältnifs der Axen, so erhält man die punctirten Linien der Fig. 11 Taf. II.

Die Linien D' und a wachsen zuerst sehr langsam bis zu einem bestimmten Werthe von ψ, welcher ungefähr 70° ist für den Quarz, 80° für den Spath. Es folgt daher, dafs die Ellipse, zuerst zum Centralpunkt reducirt und dann einem Kreise äquivalent, damit anfängt sich sehr langsam

auszudehnen, und zu gleicher Zeit sich nach der X-Axe zu verlängern. Bemerken wir ferner, dafs die Ellipse sich in dem Spath schneller verlängert als in dem Quarz.

Wenn ψ fortfährt abzunehmen, so fährt die Ellipse fort zuzunehmen und sich zu verlängern; ihre Veränderung schreitet besonders schnell fort von 50° an für den Quarz, 70° für den Spath. Sie convergirt also gegen ihre Gränze, welche die Parabel ist.

Vergleicht man den Fortschritt der Ellipse mit dem ihres Centrums, so sieht man, dafs die Abscisse α des Centrums und die grofse Axe a der Ellipse beide von 0 an zu ∞ convergiren; es ist also interessant zu sehen, was aus den Spitzen der grofsen Axe wird, deren Abscissen sind, Spitze zur rechten Hand $\alpha - a$, Spitze zur linken $\alpha + a$. Die Werthe dieser Abscissen sind in die Tab. IV eingeschrieben; die Linien der Spitzen sind in der Fig. 4 Taf. I dargestellt. Man sieht, dafs die Spitze zur Rechten in einer endlichen Entfernung vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes bleibt, während die Spitze zur Linken ins Unendliche entweicht.

14. *Hyperbel.* Nehmen wir zuerst den Fall wo $\psi = 0$; im Quarze kann man annehmen, dafs die Hyperbel gleichseitig ist, weil A in absolutem Werthe fast B gleich ist im Spath ist $B < A$; der Halbwinkel der Asymptoten, welcher die Fransen einschliefst, ist also geringer als 45°.

Wenn ψ von 0 an zunimmt, so verändert die Hyperbel ihre Form; ihre Axen sind $a^2 = \frac{-D'}{B}$, $b^2 = \frac{-D'}{A}$, wenn a die relle Axe, b die imaginäre ist. Der Halbwinkel der Asymptoten ergiebt sich aus der Formel $\operatorname{tg}\beta = \frac{b}{a}$, Die Form der Hyperbel hängt von dem Verhältnifs der Axen $\frac{a}{b}$ ab; setzt man $b = 1$, und stellt man a durch die Werthe von $\frac{a}{b}$ dar, so erhält man die punctirten Linien der Fig. 11 Taf. II. Sie zeigen, dafs die reelle Axe der Hyperbel schneller und schneller zunimmt im Verhältnifs mit der imaginären, und dafs sie zuletzt unendlich wird; es

folgt daraus, dafs das inverse Verhältnifs bis 0 abnimmt, und dafs der Winkel β selbst abnimmt, bis er $= 0$ wird.

Die Vergleichung der Linien D' und B zeigt, dafs a in absolutem Werthe bis ∞ zunimmt, weil $a^2 = \frac{-D'}{B}$. Also, so wie ψ zunimmt, dehnt sich die Hyperbel nach ihrer reellen Axe aus, und zu gleicher Zeit biegen sich ihre Arme gegen diese Axe; die Formveränderungen sind denen der Ellipse correlativ.

Da die Abscisse α des Centrums und die reelle Axe a zu gleicher Zeit unendlich werden, wie im Falle der Ellipse, wollen wir wieder die Abscissen der Spitzen der Hyperbel berechnen, welche sind: Spitze zur Rechten $\alpha + a$, Spitze zur Linken $\alpha - a$. Die Zahlenwerthe dieser Abscissen sind in die Tab. IV eingeschrieben; die Linie der Spitzen ist in der Fig. 4 Taf. II dargestellt. Man sieht, dafs die Spitze zur Linken in einer endlichen Entfernung vom Mittelpunkte des Gesichtsfeldes bleibt, während die Spitze zur Rechten ins Unendliche entweicht.

15. *Parabel.* Die Parabel bezieht sich auf den Werth von ψ, für welchen $B = 0$; dieser Werth ist 35°,8 für den Quarz, 44°,8 für den Spath. Ihre Gleichung ist $Ay^2 + Cx + D = 0$; ihr Parameter ist also $= \frac{-C}{2A}$ und die Abscisse ihrer Spitze $-\frac{q}{2p} = -\frac{D}{C}$, wenn man die Gleichung unter die Form $y^2 = 2px + q$ stellt. Die Zahlenwerthe dieser Quantitäten befinden sich in der Tab. IV.

Bemerken wir, dafs die Spitze der Parabel die Linie der Spitzen zur Rechten der Ellipse mit der Linie der Spitzen zur Linken der Hyperbel vereinigt. Dieses führt uns dahin anzunehmen, dafs die Parabel ein Uebergang der Ellipse zur Hyperbel ist. Man weifs in der That, dafs die Ellipse, deren eine Spitze, die zur Linken, z. B. in einer endlichen Entfernung vom Ursprungspunkte der Coordinaten bleibt, und deren Axen ins Unendliche zunehmen, an der Gränze die Form einer Parabel annimmt. Diese Parabel stellt dann den Theil der Ellipse vor, welcher

die Spitze zur Rechten benachbart; der Theil, welcher die Spitze zur Linken benachbart, ist ins Unendliche entwichen. Da aber das Unendliche, wie 0, nur ein Uebergang vom Positiven ins Negative ist, kann man annehmen, dafs dieser Fortschritt fortdauert. Die Spitze zur Linken wird alsdann zur Seite des positiven ∞ erscheinen, und sich der Spitze zur Rechten nähern; sobald sie in eine endliche Entfernung gekommen seyn wird, wird man eine zweiarmige Linie haben, welche eine Hyperbel ist. Von nun an werden die Spitzen ihre Namen umtauschen, und die Linie wird ein anderes Centrum und andere Axen annehmen.

16. *Veränderung der Gröfse.* Die Veränderung der Gröfse hängt von den absoluten Werthen der Axen ab, welche ihrerseits von den absoluten Werthen der Coëfficienten abhängen. Man hat schon gesehen, dafs die Ellipse, aus einem Punkte entsprungen, immerfort zunimmt bis zur Parabel, während die Hyperbel, aus dieser Parabel entsprungen, abnimmt bis zu einer gewissen Gröfse, welche sie erhält, wenn $\psi = 0$.

Folgende Tabelle vereinigt die Zahlenwerthe aller Elemente der Centralfransen. Bemerkenswerth ist es, dafs die Werthe der Axen im Spath denen im Quarz nicht sehr überlegen sind, obgleich die Coëfficienten viel stärker sind.

Tabelle IV.

Natur des Krystalls.	Neigung der Axen.	Form der Fransen.	Entfernung des Centrums α.	Axe parallel zur Hauptsection a.	Axe perp. auf der Hauptsection b.	Verhältnifs der Axen $\frac{a}{b}$	Entfernung der Spitzen von der Mitte des Feldes.		Winkel der Asymptot.
							Linke Spitze	Rechte Spitze	
	0		0	2,173	$2{,}184\sqrt{-1}$	0,995	—2,173	— 2,173	45° 9′
	10	Hyperbel	0,579	2,316	$2{,}189\sqrt{-1}$	1,058	—1,737	— 2,895	43 24
	20		1,561	2,999	$2{,}273\sqrt{-1}$	1,319	—1,438	— 4,560	37 10
	30		5,150	6,340	$2{,}913\sqrt{-1}$	2,176	—1,190	—11,490	21 35
	35°,8	Parabel	$\pm\infty$	Parameter $= -1{,}104$		∞	—1,125	$\pm\infty$	
Quarz							Rechte Spitze	Linke Spitze	
	40		—5,606	4,601	2,023	2,274	—1,005	—10,207	
	50		—1,897	1,066	0,760	1,403	—0,831	— 2,963	
	60	Ellipse	—1,050	0,407	0,348	1,172	—0,643	— 1,457	
	70		—0,598	0,138	0,130	1,063	—0,640	— 0,736	
	80		—0,276	0,029	0,028	1,015	—0,247	— 0,305	
	90	Centralpunkt	0	0	0	0	0	0	

Natur des Krystalls.	Neigung der Axen.	Form der Fransen.	Entfernung des Centrums α.	Axe parallel zur Hauptsection a.	Axe perp. auf der Hauptsection b.	Verhältnifs der Axen $\frac{a}{b}$	Entfernung der Spitzen von der Mitte des Feldes.		Mittel der Asymptot.
							Linke Spitze	Rechte Spitze	
	0	Hyperbel	0	2,813	$2{,}348\sqrt{-1}$	1,198	—2,813	2,813	39° 52′
	10		0,649	2,888	$2{,}349\sqrt{-1}$	1,230	—2,139	3,537	39 7
	20		1,391	3,174	$2{,}358\sqrt{-1}$	1,346	—1,783	4,565	36 37
	30		2,607	4,006	$2{,}454\sqrt{-1}$	1,636	—1,399	6,613	31 26
	40		7,761	8,864	$3{,}233\sqrt{-1}$	2,742	—1,103	16,625	20 2
Kalkspath.	44°,8	Parabel	$\pm\infty$	Parameter $= -0{,}989$		∞	—0,945	$\pm\infty$	
							Rechte Spitze	Linke Spitze	
	50	Ellipse	—6,306	5,455	2,130	2,561	—0,851	—11,761	
	60		—1,740	1,103	0,744	1,483	—0,637	— 2,843	
	70		—0,764	0,318	0,272	1,270	—0,446	— 1,082	
	80		—0,310	0,065	0,063	1,038	—0,245	— 0,375	
	90	Centralpunkt	0	0	0	0	0	0	

17. Bis daher haben wir nur die Centralfransen beobachtet, deren Rang ist $n = 0$; geben wir nun n ganze Werthe, positive und negative, indem wir die Fransen vom Range $+1, +2, +3 \ldots -1, -2, -3 \ldots$ betrachten. Ihre allgemeine Gleichung ist $Ay^2 + Bx^2 + Cx + D \pm \frac{n\lambda}{2e} = 0$; Das Zeichen + bezieht sich auf die positiven Krystalle, das Zeichen — auf die negativen. Da diese Gleichung von derjenigen der Centralfransen nur durch das constante Glied unterschieden ist, so sieht man voraus, dafs die Fransen, welche sie vorstellt, ähnliche Veränderungen befolgen. Sie bieten jedoch in ihrem Fortschritte bemerkenswerthe Einzelheiten dar, welche wir nun untersuchen wollen. Die allgemeine Gleichung stellt wieder eine Linie vom zweiten Grade vor, welche ist eine Ellipse, eine Parabel, oder eine Hyperbel, je nachdem B positiv, Null oder negativ ist; das Centrum aller dieser Fransen ist wie vorhin durch die Gleichung $\alpha = \frac{-C}{2B}$ gegeben, welches auch das constante Glied seyn mag; die Linie der Centra, welche wir für die Centralfransen gezogen haben, ist also dieselbe für alle anderen Fransen. Untersuchen wir nun die Veränderung der Form, und betrachten wir zuerst die positiven Krystalle.

Um diese Veränderungen leichter zu bestimmen, verwandeln wir wieder x in $x + \alpha$, um die Fransen auf ihr Centrum und ihre Axen zu beziehen; das Glied in x verschwindet, und das constante Glied wird $D - \frac{C^2}{4B} + \frac{n\lambda}{2e} = D' + \frac{n\lambda}{2e}$, so dafs die Gleichung ist

$$Ay^2 + Bx^2 + D'' = 0 \text{ wo } D'' = D' + \frac{n\lambda}{2e}.$$

Ellipsen. Damit die Gleichung eine Ellipse vorstelle, genügt es nicht, dafs A und B positiv seyen; das constante Glied D'' mufs noch negativ seyn; nun ist diese Bedingung nicht auf dieselbe Art für alle Fransen erfüllt.

Setzen wir zuerst $\psi = 90°$. Da in diesem Falle $D' = 0$, so hat man $D'' = \frac{n\lambda}{2e}$, und also kann das constante Glied

nur dann negativ seyn, wenn n selbst negativ ist; die einzigen Fransen, welche vorhanden seyn können, sind diejenigen vom Range $-1, -2, -3\ldots$ Sie sind kreisförmig, weil $A = B$, und drängen sich vom Centrum aus immer mehr zusammen, weil ihre Radien, durch $\sqrt{\frac{n\lambda}{2eA}}$ vorgestellt, unter sonst gleichen Umständen, $\sqrt{n}$ proportionirt sind.

Auf der Ordinate, welche der Abscisse $\psi = 90°$ (Fig. 11 Taf. II) correspondirt, zeichnen wir gleichweitige Punkte an, welche die Werthe von D' darstellen, wenn man der Reihe nach $n = -1, -2, -3\ldots$ und $n = +1, +2, +3\ldots$ setzt. Je nachdem ψ abnimmt, bleiben die Linien, welche die Veränderungen dieser verschiedenen constanten Glieder vorstellen, in gleicher verticaler Entfernung von der Linie D'; es folgt daraus, dafs die constanten Glieder, die den Fransen $+1, +2, +3\ldots$ entsprechen, sich der Reihe nach annulliren, und dann mit den Fransen $-1, -2, -3\ldots$ negative Werthe annehmen, die bis zu $-\infty$ zunehmen. Schliefsen wir daraus, dafs die Fransen vom Range $-1, -2, -3\ldots$ Ellipsen sind, welche sich auf die nämliche Art wie die Centralfransen ausdehnen, und dafs die Fransen vom Range $+1, +2, +3\ldots$ nach und nach in der Mitte als Punkte erscheinen, um sich nachher auch als Ellipsen auszudehnen. Alle diese Ellipsen sind aufserdem gleichförmig, weil das Verhältnifs ihrer Axen dasselbe ist.

Parabeln. Die Parabeln entsprechen dem Falle wo $B = 0$; man mufs also wieder zur urprünglichen Gleichung zurückkehren, welche wird $Ay^2 + Cx + D + \frac{n\lambda}{2e} = 0$. Sie stellt eine Reihe von Parabeln vor, welche in ihrer Form identisch sind, denn sie haben alle den nämlichen Parameter $\frac{-C}{2A}$, unabhängig vom Range der Fransen. Sie stehen auch gleichweitig von einander, weil die Abscisse der Spitze, deren Ausdruck ist $-\frac{D}{C} - \frac{n\lambda}{2Ce}$ nach den Gliedern einer

arithmetischen Progression wechselt, deren Verhältnifs ist $\frac{2Ce}{\lambda}$. Man kennt schon die Stellung der Parabel, welche die Centralfranse darstellt, und deren Abscisse die Spitze ist $-\frac{D}{C}$; die Franse vom Range $-1, -2, -3\ldots$ reihen sich zu ihrer Rechten, die vom Range $+1, +2, +3\ldots$ zu ihrer Linken.

Hyperbeln. Die Hyperbeln entstehen, wie wir es bei der Centralfranse gesehen haben, aus der ferneren Veränderung der Parabeln; ihre allgemeine Gleichung ist $Ay^2 + Bx^2 + D' + \frac{n\lambda}{2e} = 0$, und die der Centralfranse leitet man davon ab, indem man $n = 0$ setzt. Das Verhältnifs der Axen $\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{B}{A}}$ und der Winkel der Asymptoten $\operatorname{tg}\frac{D}{2} = \frac{b}{a}$ hängt nur von den Coëfficienten A und B ab, und keineswegs von n; alle diese Hyperbeln sind daher unter einander gleichförmig, und haben die nämlichen Asymptoten. Das Verhältnifs der Axen und der Winkel der Asymptoten sind für die Centralfransen bekannt; es bleibt also nur übrig zu sehen, welche Abänderungen die Veränderlichkeit des constanten Gliedes in den Fortschritt der Hyperbel einführt.

Wenn in dem Ausdrucke $D' + \frac{n\lambda}{2e}$ man der Reihe nach setzt $n = +1, +2, +3\ldots$ und $n = -1, -2, -3\ldots$, so erhält man die constanten Glieder, welche den verschiedenen Fransen entsprechen; man sieht leicht, dafs die Linien, welche sie darstellen, immer von der Linie D' in gleicher verticaler Entfernung stehen, (Fig. 11 Taf. II). Alle constanten Glieder fangen also an positiv zu seyn und sehr grofs, denn, je nachdem ψ abnimmt, nehmen diejenigen, welche den positiven Werthen von n entsprechen, in absolutem Werthe ab, obgleich sie fortwährend positiv bleiben; es verhält sich ebenso mit denen, welche den ersten negativen Werthen von n entsprechen; aber diejenigen, welche den ersteren negativen Werthen entsprechen, annulliren sich

der Reihe nach, werden negativ und nehmen in absolutem Werthe zu, bis zu einer bestimmten Gränze.

Ist nun das constante Glied positiv, so hat die Hyperbel ihre Queraxe nach der X-Axe gerichtet, und ist also gänzlich in dem Winkel der Asymptoten enthalten, dessen Theilungslinie der Hauptschnitt ist. Ist das constante Glied negativ, so ist die Queraxe auf der X-Axe perpendiculär, und die Hyperbel ist in dem ergänzenden Winkel der Asymptoten enthalten; wir nennen sie direct in der ersten Stellung, inverse in der zweiten. Endlich, wenn das constante Glied 0 gleich ist, so ist die Hyperbel zu den Asymptoten reducirt, weil die Gleichung wird $Ay^2 + Bx^2 = 0$, und also zwei Linien $y + = \pm \sqrt{-\frac{B}{A}}\, x$ vorstellt. Man sieht aufserdem, dafs die Queraxe sich im nämlichen Sinne wie das constante Glied D'' verändert, und dafs sie zu gleicher Zeit Null ist, weil sie $\sqrt{\frac{D''}{B}}$ gleich ist, wenn die Hyperbel direct, und $\sqrt{\frac{D''}{A}}$, wenn die Hyperbel inverse ist.

Daraus folgt, dafs alle Fransen damit anfangen, directe Hyperbeln zu seyn, wenn der Winkel ψ anfängt, den der Parabel entsprechenden Werth zu übersteigen. Man kennt schon die ferneren Veränderungen der Centralfranse, welche fortwährend directe Hyperbel bleibt, und sich dem Centrum nähert. So verhalten sich auch die Fransen vom positiven Range, welche der Centralfranse zur Linken stehen, und die ersten Fransen vom negativen Range, welche ihr zur Rechten stehen. Die anderen Fransen vom negativen Range sind zuerst direct, und verfolgen den Fortschritt der Centralfransen, d. h. sie nähern sich fortwährend dem Centrum, dann reduciren sie sich zu den Asymptoten so wie ihre Queraxen sich annulliren, und dieses findet um so früher statt, als der Rang der Fransen höher steht; endlich werden sie inverse, und, ihren Fortschritt verfolgend, entfernen sie sich mehr und mehr von den Asymptoten. Es giebt also zwei Systeme von Hyperbeln, die ersten direct,

die zweiten invers; und so wie ψ abnimmt, gehen der Reihe nach die directen Hyperbeln durch die Asymptoten in inverse über, und entfernen sich alsdann bis die optische Axe dem Krystalle parallel ist.

Es bleibt uns noch der Fall der negativen Krystalle übrig; die allgemeine Gleichung, welche sich darauf bezieht, ist $Ay^2 + Bx^2 + Cx + D - \frac{n\lambda}{2e} = 0$, wenn diejenige der positiven Krystalle ist $Ay^2 + Bx^2 + Cx + D + \frac{n\lambda}{2e} = 0$. Die Gegeneinanderstellung dieser beiden Gleichungen zeigt, dafs wenn man in der ersten $n = +n'$ setzt, man das nämliche Resultat hat, wie wenn man in der zweiten $n = -n'$ setzt. Die Franse vom Range $+n'$ verfolgt also in den negativen Krystallen die nämlichen Veränderungen wie die Franse $-n'$ in den positiven. Es folgt daraus, dafs der allgemeine Fortschritt der Franse derselbe ist in den zwei Arten von Krystallen, nur, weil ihre Zeichen umgewandelt sind, folgen sie einander in inverser Ordnung.

In der vorhergehenden Discussion haben wir vorausgesetzt, dafs der Krystall eine constante Dicke e habe, und dafs man mit einem homochromatischen Lichte beobachte, dessen Wellenlänge λ ist. Untersuchen wir nun, welche Abänderungen die Veränderungen von e und λ in den Fortschritt der Fransen einführen.

Nehmen wir zuerst an, dafs die Dicke e veränderlich sey, und kehren wir zur allgemeinen Gleichung $Ay^2 + Bx^2 + Cx + D \pm \frac{n\lambda}{2e} = 0$ zurück. Die Abcisse des Centrums $\alpha = -\frac{C}{2B}$, und die Gleichung der Centralfransen $Ay^2 + Bx^2 + Cx + D = 0$ sind von e unabhängig; so bleiben denn das Centrum und die Centralfranse identisch dieselben in den Krystallen, welche nur in der Dicke verschieden sind. Die anderen Fransen verändern nicht ihre Form, aber nur ihre Gröfse, weil in ihrer allgemeinen Gleichung das constante Glied von der Dicke abhängt, während die Coëfficienten A und B davon unabhängig sind; da die Axen der

Fransen in dem nämliche Sinne wie das constante Glied wechseln, und dieses letztere von einer Franse zur andern um die Quantität $\frac{\lambda}{2e}$ abnimmt, so sind die Fransen um so weiter als die Dicke geringer, und um so gedrängter als die Dicke gröfser ist. Bemerken wir jedoch, dafs in dem Falle der Hyperbeln, der Wechsel der Dicke die Fransen von einem Winkel der Asymptoten in den andern übertragen kann, weil er das Zeichen des constanten Gliedes ändern kann. Nehmen wir z. B. einen positiven Krystall; wenn für eine gewisse Dicke e die Franse $-n'$ direct ist und die Franse $-(n'+1)$ inverse, so ist das constante Glied positiv für $+n=n'$, und negativ für $n=-(n'+1)$: wenn nun e abnimmt, so nimmt $\frac{n'\lambda}{2e}$ zu, und wird e gering genug, so kann $\frac{n'\lambda}{2e}$ grofs genug werden, um das constante Glied negativ zu machen; dann wird die Franse $-n'$ inverse.

Nehmen wir nun an, dafs die Wellenlänge λ veränderlich sey, und dafs man der Reihe nach mit den verschiedenen einfachen Farben des Sonnenspectrums beobachte, oder mit dem Sonnenlichte, welches sie alle enthält. In dieser Discussion, wo es sich um die Farbe der Fransen handelt, mufs man das Maximum oder Minimum ihrer Lichtstärke in Betracht ziehen, was in der Discussion der Dicke und der Neigung unnöthig war, da dieselbe Franse immer dieselben geometrischen Veränderungen verfolgt, gleichviel ob sie hell oder dunkel sey. Sind die Turmaline gekreuzt, so entsteht das Maximum der Lichtstärke in den Fransen von ungeradem Range, das Minimum in denen von geradem Range; aber umgekehrt ist es, wenn die Turmaline parallel sind.

Welches auch die Farbe des einfachen Lichtes seyn mag, bleibt doch das Centrum der Franse immer dasselbe, weil seine Abscisse von λ unabhängig ist. Die Centralfranse bleibt auch unverändert, sie sey hell oder dunkel, weil die Wellenlänge aus der allgemeinen Gleichung verschwindet, wenn man $n=0$ setzt. Die anderen Fransen verändern

ihre Gröfse, weil das constante Glied $D' \pm \frac{n\lambda}{2e}$ von der Wellenlänge abhängt; da ihre Entfernung von einander um so gröfser ist als die Quantität $\frac{n\lambda}{2e}$, um die das constante Glied zu- oder abnimmt, selbst gröfser ist, so sind die Fransen um so weiter als die Farbe, welche sie erzeugt, eine gröfsere Wellenlänge hat, und also nimmt ihre Weite zu vom Violetten ins Rothe in der Farbenordnung des Spectrums.

Im Sonnenlichte entstehen die Fransen, welche man erblickt, offenbar aus der mehr oder weniger vollkommnen Auseinanderlegung der verschiedenen farbigen Fransen, welche die zusammensetzenden Farben, jede für sich, einnehmen würden. Nehmen wir zuerst an, dafs die Turmaline gekreuzt seyen; die zusammensetzenden Fransen sind dunkel, wenn sie von geradem Range sind, hell, wenn sie von ungeradem sind, und ihre Weite nimmt vom Violetten ins Rothe zu. Setzt man sie auf einander, so dafs die Mittellinien der Centralfransen coïndiciren, so ersieht man leicht, dafs die entstehende Centralfranse dunkel ist, und dafs die hellen positiven und negativen Fransen, welche zu beiden Seiten stehen, irisirt sind, und von der Centralfranse an folgende Farbenreihe darbieten: Violett, Blau, Grün, Gelb, Orange, Roth; zwischem dem Grün und dem Gelb kann Weifs vorhanden seyn, das aus der Mischung aller Farben entsteht, aber so wie die Franse sich entfernt, so verschwindet das Weifs, die zwischenliegenden Farben setzen sich aufeinander und bilden Grün, so dafs man am Ende nur noch einen Wechsel von Grün und Roth sieht.

Sind die Turmaline parallel, so sind die zusammensetzenden Fransen hell, wenn sie von geradem Range sind, dunkel, wenn sie von ungeradem sind, und ihre Weite nimmt wieder vom Violetten ins Rothe zu. Aus ihrer Auseinandersetzung entsteht folgende Erscheinung: Die Centralfranse ist weifs, der ganzen Länge des zusammensetzenden Violetts nach, aber ihre Ränder sind irisirt mit gelb, orange und roth. Die hellen positiven und negativen Fransen bieten die näm-

liche Farbenfolge dar wie bei den gekreuzten Turmalinen, aber wenn man beide Phänomene auf einander legen würde, würde eine einförmige farblose Tinte entstehen, weil die complementaren Farben sich genau bedecken würden.

Die positiven und die negativen Fransen bieten dieselbe Farbenfolge dar, wenn man sie in entgegengesetzter Richtung von der Centralfranse aus durchgeht; durchgeht man sie im Gegentheile alle in derselben Richtung, so ist ihre Irisation umgekehrt. Die Centralfranse unterscheidet sich von den andern Fransen, weil sie die Linie bezeichnet, wo die Farbenumkehrung stattfindet.

Schlufsfolgerung.

Es folgt aus dieser Discussion, dafs der allgemeine Fortschritt der Fransen derselbe ist in den positiven und in den negativen Krystallen, ausgenommen diesen Unterschied, dafs die Fransen vom Range $+1, +2, +3 \ldots$, in welchem der gewöhnliche Strahl gegen den aufsergewöhnlichen einen Vorsprung hat, in den positiven Krystallen die nämlichen Veränderungen befolgen, wie in den negativen Krystallen die Fransen vom Range $-1, -2, -3 \ldots$, in welchem der aufsergewöhnliche Strahl gegen den gewöhnlichen den Vorsprung hat, und *vice versa*. Die Franse vom Range 0, in welcher der Gangunterschied 0 ist, befolgt die nämlichen Veränderungen in beiden Arten von Krystallen. Es genügt also den allgemeinen Fortschritt der Franse in den positiven Krystallen anzugeben.

Wenn die optische Axe auf der Fläche des Krystalls senkrecht ist, so sieht man Kreise, welche vom Centrum aus die Fransen vom Range $-1, -2, -\ldots$ darstellen, und das Centrum selbst stellt die vom Range 0 vor, welche wir daher Centralfranse genannt haben. Je nachdem sich die Axe neigt, dehnen sich die Kreise aus, und zu gleicher Zeit verlängern sie sich nach der Richtung des Hauptschnittes, und nehmen die Form von Ellipsen an, welche alle das nämliche Centrum haben, und untereinander gleichförmig sind; zugleich scheinen neue Ellipsen vom Range 0,

$+1, +2, +3 \ldots$ aus dem Centrum hervorzutreten. Endlich wird das ganze System der Fransen mit seinem Centrum in der Richtung des Hauptschnittes verschoben und folgt der Projection desjenigen Theiles der optischen Axe, welcher zur Seite des ausfallenden Lichtes gelegen ist; wir nehmen an, dafs der Krystall so orientirt sey, dafs diese Verschiebung nach der Linken des Beobachters stattfinde.

Die Verlängerung der grofsen Axe und die Verschiebung des Centrums gehen zu gleicher Zeit ins Unendliche über; jedoch bleiben die Spitzen zur Rechten der Ellipsen in einer endlichen Entfernung, und werden nur auf die linke Seite geschoben, während die Spitzen zur Linken sich ins Unendliche entfernen. Diese Gränze wird erreicht, wenn die optische Axe eine bestimmte Neigung genommen hat, welche einzig von den Principalindexen des Krystalls abhängt, und keineswegs von seiner Dicke; sie ist von ungefähr 36° für den Quarz, 45° für den Spath. Die Ellipsen gehen alsdann in Parabeln über, welche in ihrer Form identisch sind, und gleichweit von einander stehen. Sie sind von der rechten zur linken Seite nach einer Reihe geordnet, welche mit einer negativen Franse vom Range $-n$ anfängt, und mit einer positiven Franse vom Range $+n$ endigt, die Zahl n nur durch die physikalischen Bedingungen der Interferenz begränzt; die Centralfranse, mittleres Glied der Reihe, befindet sich in einer bestimmten Entfernung zur Linken des Mittelpunktes des Gesichtsfeldes.

Wenn die optische Axe fortfährt sich zu neigen, so gehen die Parabeln in hyperbolische Arme über, deren transverse Axe nach dem Hauptschnitte gerichtet ist, und deren ergänzende Arme bald zur Rechten erscheinen. So wie die Ellipsen haben alle diese Hyperbeln das nämliche Centrum, welches sich nach und nach vom Unendlichen zur rechten Hand herannähert, und damit endigt, mit dem Mittelpunkte des Gesichtsfeldes zu coïncidiren, wenn die optische Axe der Fläche des Krystalls parallel geworden ist; sie sind auch gleichförmig untereinander, und haben demzufolge die nämlichen Asymptoten, deren Winkel, der zu-

erst = 0 ist, nach und nach zunimmt, und damit endigt, einen Werth zu erreichen, der 90° mehr oder weniger nahe steht. Endlich fahren die Arme linker Hand fort sich zu verschieben gegen die Linke des Gesichtsfeldes; das Centrum, das sich nach derselben Richtung verschiebt, schreitet schneller voran, so dafs die transversen Axen abnehmen, der Reihe nach sich annulliren, und dann imaginär werden; die Arme der Hyperbeln nähern sich also dem Centrum, reduciren sich zu den Asymptoten, und gehen in den ergänzenden Winkel als inverse Hyperbeln über. Diese Veränderung der directen Hyperbeln in inverse fängt mit dem ersten Glied der Fransen-Reihe an, und steigt nach und nach die Reihe hinauf, nachdem sich die optische Axe mehr neigt; jedoch kann sie niemals die Central-Franse erreichen, und hält ein an einem vorhergehenden Gliede, das um so ferner ist, als die Dicke des Krystalls gröfser ist.

III. *Ueber die Umstände, unter denen der kohlensaure Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen als Kalkspath, Aragonit und Kreide abscheidet; von Gustav Rose.*

Fortsetzung [1]).

(Aus den Monatsberichten der Königl. Preufs. Akademie der Wissenschaften vom November 1860.)

Versuche mit verdünnten Flüssigkeiten.

Um die Wirkung zu untersuchen, welche die Verdünnung der Flüssigkeiten, aus denen sich der kohlensaure Kalk absetzt, auf den Zustand und die Form desselben ausübt, und um zu gleicher Zeit Krystalle von möglichster Gröfse zu er-

1) Vergl. den Anfang dieser Abhandlung in den Monatsberichten der Akad. vom Juli 1860 S. 365 und in diesen Annalen Bd. 111, S. 156.

halten, wurden noch einige Versuche nach der von Drevermann[1]) vorgeschlagenen Methode, möglichst grofse Krystalle von in Wasser unlöslichen Krystallen zu erhalten, gemacht.

In zwei Kolben von 4 Zoll Höhe wurden geringe Mengen von geglühtem kohlensauren Natron in den einen und geglühtem Chlorcalcium in den andern gethan, dieselben langsam mit Wasser gefüllt und mittelst eines Platindrahtes, dessen beide Enden um die Hälse der Kolben geschlungen waren, so an einen 6 Zoll hohen Cylinder gehängt, dafs sich der eine Kolben an der innern Seite, der andere an der Aufsenseite des Cylinders befand. Dieser Cylinder wurde darauf in einen gröfseren 9 Zoll hohen Cylinder gestellt, an dessen Boden eine Glasplatte gelegt war, nun erst der innere Cylinder mit Wasser, das man ganz langsam an die Wand desselben hinablaufen liefs, und dann ebenso der äufsere Cylinder mit Wasser gefüllt und dieser dann mit einem Glasdeckel bedeckt. Die beiden Salze lösten sich in dem Wasser wohl schnell auf, das Chlorcalcium fast augenblicklich, wobei sich eine Menge Blasen an der innern Wand des Kolbens bildeten, die erst nach Wochen verschwanden, das kohlensaure Natron langsamer, vollständig erst nach einigen Tagen, die Vermischung und die gegenseitige Zersetzung der beiden Auflösungen konnte indessen doch nur äufserst langsam vor sich gehen, da sie Schwierigkeiten hatten aus den engen Hälsen der Kolben heraus und über den Rand des innern Cylinders zu gelangen.

So blieb der Cylinder mehrere Jahre stehen, ehe er untersucht wurde, in welcher Zeit sich sowohl auf der Oberfläche des Wassers als auch auf dem Rande und dem innern obern Theile des innern Cylinders, auf seinem äufsern Fufse und der Glasplatte am Boden ein dünner Absatz von kohlensaurem Kalk gebildet hatte, der aus prismatischen Krystallen bestand, die unter dem Mikroskop be-

1) Vergl. Annalen d. Chem. und Pharm. von 1854, neue Reihe Bd. 13, S. 11.

trachtet durch ihre Form sich sogleich als Aragonit zu erkennen gaben [1]). An der Oberfläche des Wassers waren sie bündelartig gruppirt, an den Seiten des innern Cylinders garbenförmig, wie dieſs bei dem natürlichen Aragonit häufig und bei dem Aragonit in dem Harn der Kaninchen [2]) gewöhnlich vorkommt. Es hatte sich also hier *Aragonit bei der gewöhnlichen Temperatur gebildet.*

Da bei dem beschriebenen Apparate eine Reaction der Auflösungen auf einander nur sehr langsam vor sich gehen konnte, so wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei die Auflösungen concentrirter genommen und die Vermischung erleichtert wurde. Statt der Kolben wurden zwei beinahe 4 Zoll groſse Cylinder genommen, und in den einen wurde eine gewisse Menge kohlensaures Natron, ungefähr von der Gröſse dreier Erbsen, in den andern eine ähnliche Menge geglühtes Chlorcalcium gethan. Die Cylinder wurden ganz vorsichtig mit Wasser gefüllt, und dann nebeneinander in einen 9 Zoll hohen Cylinder gestellt, auf dessen Boden eine Glasplatte gelegt war. Durch zwei Platindrähte wurde eine Verbindung der beiden innern Cylinder bewerkstelligt, und dann auch der äuſsere Cylinder vorsichtig bis zum Rande mit Wasser gefüllt, und mit einer Glasplatte bedeckt.

Die Salze lösten sich unter denselben Erscheinungen auf, wie bei dem vorigen Versuche. Schon nach einigen Tagen bildete sich in dem Natroncylinder, der die Auflösungen des schwerer löslichen Salzes enthielt, innen am oberen Rande ein ringförmiger Anflug, der sich mit der Zeit etwas vermehrte, und zuletzt sich mit einem kleinen faserigen Anfluge bedeckte. In beiden Cylindern bildete sich ferner nach und nach ein geringer grüner Bodensatz, der gröſstentheils aus Pristleyscher Materie bestand, und in dem Cylinder mit kohlensaurem Natron nicht weit vom

1) Die Zeichnungen von diesen und den später beschriebenen Absätzen wurden der Akademie vorgelegt.

2) Vergl. die zweite Abhandlung Taf. II, Fig. 12 in den Abhandl. der Königl. Akademie der Wiss. vom Jahre 1859.

Boden eine Flocke, die sich bei der späteren Untersuchung als Schimmel erwies.

Nach gerade einem Monat wurde der Versuch unterbrochen, der Verbindungsdraht der kleinen Cylinder und diese selbst wurden herausgenommen, und der Inhalt eines jeden in ein besonderes Gefäfs gegossen, wobei der Schimmel des Cylinders mit kohlensaurem Natron mit herausfloſs und gesammelt werden konnte.

Man fand den Draht an dem Ende, das in den Natroncylinder hineingeragt hatte, mit Kalkspathrhomboëdern bedeckt, die schon mit bloſsen Augen, noch besser mit der Lupe, erkannt werden konnten, während das andere Ende ganz frei von jedem Anfluge war. Eben solche groſse, mit bloſsen Augen erkennbare Rhomboëder saſsen einzeln auf dem obern abgeschliffenen Rand des Natroncylinders; sie fanden sich zusammengehäufter in einer ringförmigen Zone unter dem Rande und zogen sich vereinzelt noch mehr hinunter. Ueber jener Zone von zusammengehäuften Rhomboëdern saſsen Büschel von Aragonit. Der oben erwähnte Schimmel bestand unter dem Mikroskop aus dünnen durcheinander geschlungenen Fäden, in welchen lauter sechsseitige Tafeln von Kalkspath saſsen, die zuweilen an den Rändern abgerundet waren, sämmtlich aber in der Mitte eine Kugel von amorphen kohlensauren Kalk hatten. Der Bodensatz enthielt auch noch einzelne solcher Scheiben, die meisten aber bestanden aus den ähnlich gestalteten der Pristleyschen Materie; nach Ehrenberg, der sie untersuchte, hatten sie Aehnlichkeit mit einer Monade *Chlamidomas pulvisculus*.

Der Chlorcalcium-Cylinder war im Innern und auch auf der Aufsenseite mit einzelnen Rhomboëdern bedeckt, im Ganzen sparsam, am häufigsten auf dem obern Rande. Der geringe Bodensatz bestand aus denselben Scheiben wie der im Natron-Cylinder, und von der Art war auch der am Boden des äufsern Cylinders, doch saſsen hier noch dazwischen einzelne groſse Rhomboëder. Als die Flüssigkeiten der beiden Cylinder mit einander gemischt wurden,

entstand sogleich eine Trübung, zum Zeichen, dafs der Procefs, als er unterbrochen wurde, noch lange nicht beendet war.

Es hatte sich also bei diesem Versuche noch Aragonit und Kalkspath gebildet; um nun letztern möglichst zu vermeiden, wurde der Versuch noch einmal auf dieselbe Weise, nur mit geringeren Mengen der auf einander einwirkenden Salze, wiederholt. Statt einer Menge, die die Gröfse von drei Erbsen hatte, wurde nur eine solche von der Gröfse einer Erbse genommen, sonst aber alles übrige unverändert gelassen. Der Apparat blieb auf diese Weise 6 Wochen stehen (vom 18. August bis 29 Sept.), wo er auseinander genommen wurde. Es hatte sich in dieser Zeit nur an dem obern Rande und dem daran gränzenden Theile des Natron-Cylinders ein leiser Anflug gebildet, der oben zusammenhängend war, nach unten jedoch nur aus einzelnen Krystallen bestand, die stark glänzten und mit der Lupe deutlich zu sehen waren. Die Krystalle waren nach oben zu haarförmig, nach unten körnig, erstere waren Aragonit, letztere Rhomboëder von Kalkspath; die erstern aber waren oben büschelförmig gruppirt, nach unten meistens einzeln aufgewachsen, und sechsseitige Prismen, die an dem freien Ende theils in eine Spitze ausliefen, theils mit einer Zuschärfung begränzt zu seyn schienen; zuweilen waren sie auch zu dreien rechtwinklig, wie es schien, durcheinander gewachsen. In dem Chlorcalcium-Cylinder war gar kein Absatz zu bemerken und eben so wenig an der inneren Wand des äufseren Cylinders und nur an dem unbedeckten Theile der Glasplatte, worauf die innern Cylinder standen, war sonst noch ein leiser Anflug von Aragonit zu sehen. Die Aragonit-Krystalle in dem obern Theile des Cylinders waren schon sehr grofs, sie würden aber noch gröfser geworden seyn, wenn der Procefs länger gedauert hätte, denn auch jetzt, als er unterbrochen wurde, war er noch lange nicht beendet, da durch Vermischung der Flüssigkeiten der beiden kleinen Cylinder auch hier sogleich eine starke Trübung entstand.

Es hatte sich also auch hier noch Kalkspath gebildet, aber nur sehr wenig und nur an den tiefern Theilen des Cylinders, wo das kohlensaure Natron noch concentrirter war, an den obern gar nicht. Wäre die Vermischung der beiden Auflösungen noch mehr erschwert, wie bei dem ersten Versuche, so würde auch hier wohl nur allein Aragonit sich gebildet haben. Es geht aber aus allen diesen Versuchen bestimmt hervor, *dafs auch Aragonit bei der gewöhnlichen Temperatur sich bilden kann*, wenn nur die Flüssigkeiten, aus denen sich der kohlensaure Kalk absetzt, sehr verdünnt sind. Da nun Aragonit sich aus concentrirteren Auflösungen nur bei höherer Temperatur bildet, so ergiebt sich, dafs in diesem Fall kalte und heifse Auflösungen dieselben Erscheinungen liefern, wenn erstere nur mehr verdünnt und letztere mehr concentrirt sind. Die höhere oder niedere Temperatur hebt also gewissermafsen die Wirkungen der gröfsern oder geringern Concentration auf; die höhere Temperatur entfernt die Atome, die die gröfsere Concentration nähert, und die geringere Temperatur nähert die Atome, die die gröfsere Verdünnung entfernt hatte.

Diese Beobachtung bestätigt die Behauptung Bischof's, dafs die Bildung des Aragonits unabhängig von der Temperatur erfolgen könne [1]) und giebt die Umstände an, unter welchen diefs möglich ist. Sie erklärt das Vorkommen des Aragonits in den Sinterbildungen, in dem Gyps von Aragonien und den Pyrenäen, in den Schalen der Mollusken und überall wo anzunehmen ist, dafs er nicht in hoher Temperatur gebildet seyn kann.

Dieselben Resultate wie bei den angegebenen Versuchen wurden nun auch bei der freiwilligen Verdunstung der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser erhalten. In der vorigen Abhandlung [2]) hatte der Verfasser die Erscheinungen beschrieben, die stattfinden, wenn man eine solche Auflösung in ein Becherglas giefst, und ruhig stehen läfst. Es bildet sich dann durch Entwei-

1) Vergl. die erste Abhandlung in den Schriften der Akad. von 1856, S. 5.
2) Monatsber. d. Akad. v. Juli 1860, S. 370 u. diese Ann. Bd. 111, S. 160.

chung der Kohlensäure aufser dem Bodensatz sehr bald eine Decke von kohlensaurem Kalk, die, wie angegeben, aus Rhomboëdern, und zwar stets den Hauptrhomboëdern von Kalkspath besteht. Läfst man die Decke längere Zeit auf der Flüssigkeit stehen und stärker werden, oder hebt man sie ab, so dafs dadurch Veranlassung zur Bildung einer neuen Decke gegeben wird, so bilden sich neben den Rhomboëdern die beschriebenen sechsseitigen Tafeln und Scheiben von Kalkspath. Läfst man aber die Auflösung noch länger stehen, oder hat man die neu gebildeten Decken wieder abgehoben, so fängt nun Aragonit an sich zu bilden, der sich in kleinen prismatischen, büschel- oder garbenförmig zusammengehäuften Krystallen auf den Rhomboëdern des Kalkspaths ansetzt. Hat man die Auflösung des kohlensauren Kalks 8 Tage lang an der freien Luft stehen lassen, nimmt man dann die Decke ab und filtrirt die Auflösung, so bildet sich nun gar kein Kalkspath. Die Bildung des Aragonits entsteht also auch hier erst, nachdem schon fast aller kohlensaurer Kalk sich abgesetzt hat, und die Auflösung nur noch äufserst verdünnt ist.

Verdunstung der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser auf der Glasplatte.

Wenn man einen Tropfen von der concentrirten Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser auf eine Glasplatte tröpfelt, und denselben bei der gewöhnlichen Temperatur verdunsten läfst, so hinterläfst er einen runden Fleck, der in der Mitte lichter, von einem dunklern Kreise eingeschlossen ist; bei einiger Gröfse des Tropfens erscheint der letztere auch doppelt, wenn sich der Tropfen nach einiger Zeit zu einem kleinern Raum zusammen gezogen hat. Betrachtet man den Fleck unter dem Mikroskop, so sieht man, dafs der dunkle Rand desselben von lauter kleinen eng nebeneinander liegenden Kügelchen, das lichte Innere dagegen von kleinen zerstreuter liegenden Rhomboëdern oder runden Scheiben, die alle eine Kugel einschliefsen, gebildet wird. Die am Rande eng nebeneinander liegenden

Kügelchen werden nach dem Innern zu zerstreuter, und finden sich einzeln auch noch im Innern selbst, und ebenso finden sich auch einzelne Rhomboëder zwischen den gedrängter liegenden Kügelchen des Randes. Die Rhomboëder sind häufig zu mehreren zusammengehäuft.

Läfst man eine gröfsere Menge der Auflösung auf der Glasplatte verdunsten, so sind die Rhomboëder und Scheiben gröfser und können besser ihrer Gestalt nach erkannt werden. Die Rhomboëder liegen meistentheils mit einer Fläche auf der Glasplatte und erscheinen dann, wenn sie dünn sind, nur als rhombische Tafeln von $101^{\circ}\frac{1}{2}$; selten sind sie etwas dicker, so dafs die Rhomboëderform mehr hervortritt; in andern Fällen sind sie mit einer Seitenkante aufgewachsen oder mit der Basis, in welchem Fall sie oft verkürzt als dreiseitige Pyramiden erscheinen. Die eine Kugel einschliefsenden Scheiben liegen bald parallel mit der Glasplatte, bald in schiefer Stellung dagegen. Zuweilen sieht man fast gar keine kleinen Kugeln, die dunkeln Ränder bestehen dann auch aus Rhomboëdern und Scheiben, die in diesem Falle nur kleiner und zusammengehäufter sind: es hängt diefs wohl von der Dicke oder Dünne der Tropfen ab. Aragonit erscheint bei diesen grofsen und flachen Tropfen auch; in gröfsern Krystallen und in gröfserer Menge ganz am Rande, in sehr kleinen Krystallen und in geringer Menge in der Mitte.

Läfst man einen Tropfen von einer sehr verdünnten Auflösung auf der Glasplatte verdampfen, so sieht man gewöhnlich in dem Doppelkreis noch einen Kern, der aus Aragonit besteht; er hat die Form von sehr kleinen Stäbchen, die mehr oder weniger gerade, in verschiedenen Richtungen durcheinander liegen. Die Kreise selbst bestehen, wie bei den Tropfen einer concentrirteren Auflösung, aus sehr kleinen Kügelchen; sie sind aber breiter, und die Kügelchen überhaupt vorherrschender; nach dem Innern kommen dann Rhomboëder, die aber bei den angestellten Versuchen stets mit der Hauptaxe aufgewachsen waren, und als dreiseitige Pyramiden erschienen.

Es bilden sich also auch bei der *Verdunstung der Tropfen: Kreide in kleinen Kügelchen, Kalkspath in Rhomboëdern und Scheiben, und Aragonit in kleinen Stäben.*

Versuche mit Kalkwasser.

Wenn man eine Schale mit Kalkwasser neben einer andern mit concentrirter Schwefeläure unter einer Glasglocke einige Zeit stehen läfst, und die Schwefelsäure von Zeit zu Zeit erneuert, so erhält man, wie Gay-Lussac gezeigt hat [1]), durch Verdunstung des Wassers kleine durchsichtige Krystalle von Kalkhydrat ($\dot{C}a\dot{H}$), die sich bei der gewöhnlichen Temperatur mehrere Tage erhalten, aber sich zuletzt in kohlensauren Kalk umändern. Sie sind reguläre sechsseitige Prismen mit der geraden Endfläche, und nach dieser sehr vollkommen spaltbar.

Da Kalkhydrat in Wasser von höherer Temperatur schwerer löslich ist als in Wasser von niederer Temperatur, so erhält man Krystalle von Kalkhydrat noch auf eine einfachere und schnellere Weise, wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einem verschlossenen Stöpselglase in der Röhre des geheitzten Stubenofens einen Tag stehen läfst. Das überschüssige Kalkhydrat scheidet sich in Krystallen ab, und diese lösen sich nicht wieder auf, wenn das Kalkwasser wieder kalt wird. Die Krystalle sind allerdings nur klein, höchstens eine Linie grofs, aber sehr glattflächig und glänzend, so dafs sich ihre Form sehr gut mit blofsen Augen erkennen läfst. Sie zeigen auch öfters noch Abstumpfungsflächen der abwechselnden Endkanten des sechsseitigen Prisma, doch sind diese Flächen zu klein, um sie mit dem Reflexionsgoniometer messen zu können [2]).

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 1816, *T. I, p.* 334.

2) Die Krystalle sind sehr wahrscheinlich mit dem Brucit, dem natürlich vorkommenden Talkerdehydrat, isomorph; dasselbe krystallisirt auch in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche, die Krystalle sind nach dieser ebenfalls vollkommen spaltbar, und Rhomboëderflächen auch bei diesen beobachtet, doch läfst sich diese Isomorphie mit völliger Bestimmtheit erst aussprechen, wenn man auch bei dem Kalkhydrat die Neigung der Rhomboëderflächen gemessen hat.

Wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einem Becherglase bei der gewöhnlichen Temperatur stehen läfst, so bedeckt es sich sehr bald mit einer Haut, die, mit Säuren sogleich geprüft, nicht oder nur sehr wenig braust, also noch fast reines Kalkhydrat ist, aber mit einer Glasplatte abgehoben, und auf derselben mit einigen Tropfen Wasser benetzt und mit dem Glasstabe umgerührt, sogleich Kohlensäure anzieht, mit Säuren braust, und unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen erscheint, welche sich sehr bald in meistens deutliche Rhomboëder von Kalkspath umändern [1]). Läfst man die mit der Glasplatte abgehobene Haut auf derselben eintrocknen, so zertheilt sie sich auch in kleine Kügelchen, die sich in Rhomboëder umändern, doch sind in diesem Fall die letztern nur sehr klein.

Nach mehreren Stunden besteht die Decke aus einer Zusammenhäufung von lauter sechsseitigen Tafeln, die mit ihren Seitenflächen aneinander gränzen, und die, wenn sich Zwischenräume zeigen, was auf grofse Strecken gar nicht der Fall ist, mit stängligen Krystallen excentrisch umgeben sind. Die Flächen der sechsseitigen Tafeln sind aber nicht glatt und homogen, sondern körnig, auch die Seiten gerundet, die stängligen Krystalle dagegen durchsichtig und wo die Enden auskrystallisirt sind, scharfkantig. Mit Säuren befeuchtet, löst sich alles mit lebhaftem Brausen auf. Erhitzt man Stücke der Decke, nachdem sie getrocknet ist, in einem kleinen Kölbchen über der Spirituslampe, und hat man solche genommen, an welchen sich keine oder nur wenige von den stängligen Krystallen befanden, so erhält man keine oder nur eine geringe Menge von Feuchtigkeit; wenn man Stücke mit diesen Krystallen genommen hat, mehr Feuchtigkeit. Unter dem Miskroskop betrachtet, haben sich nun die körnigen sechsseitigen Tafeln gar nicht verändert,

1) Es ist sehr schwer anzugeben, wie diese Umänderung erfolgt, wenn man auch das Auge nicht von dem Mikroskop fortbewegt. Der Verf. hat aber häufig gesehen, dafs kleine Kugeln dabei ganz verschwinden und in der Feuchtigkeit auf der Platte sich ganz auflösen, während sich andere vergröfsern und umändern.

dagegen die stängligen Krystalle ganz undurchsichtig geworden sind; die sechsseitigen Tafeln bestehen also aus einem Aggregat von Kalkspath, worin sich das ursprüngliche Kalkhydrat umgeändert hat, und die stängligen Krystalle aus wasserhaltigem kohlensauren Kalk.

Nimmt man die Decke, die sich gebildet hat, den folgenden Tag ab, und filtrirt man die Flüssigkeit, so bedeckt sich das Filtrat noch während des Filtrirens mit einer Haut, die mit der Zeit dicker wird, aber doch nicht mehr solchen Zusammenhang hat wie früher. Sie zeigt noch unter dem Mikroskop dieselben Erscheinungen, aber die sechsseitigen Tafeln sind in geringerer Menge, die stängligen Krystalle in gröfserer Menge vorhanden; die ersteren liegen mehr einzeln, und sind von den stängligen Krystallen excentrisch umgeben; man kann nun alle Eigenschaften der letzteren besser studiren.

Fährt man mit dem Abnehmen der Decke weiter fort, so vermindert sich bei den später sich bildenden Decken die ursprüngliche Bildung des Kalkhydrats immer mehr, und man erhält zuletzt nur wasserhaltigen kohlensauren Kalk, dessen stänglige Krystalle sich aber immer noch um einzelne Punkte excentrisch verbreiten, und auf diese Weise verschiedene sternförmige Gruppen bilden. Die Enden der Krystalle, wo diese Gruppen nicht eng aneinander schliefsen, sind oft recht scharfkantig, doch ist es mir nicht möglich gewesen, an ihnen die Form der Krystalle genau zu bestimmen [1]).

Wenn sich nach Abnehmen der Decke erst nach mehreren Stunden eine neue dünne Decke auf der Oberfläche bildet, oder wenn man concentrirtes Kalkwasser mit wenigstens 3 Raumtheilen Wasser vermischt, so bildet sich nun auch kein wasserhaltiger kohlensaurer Kalk mehr, sondern

1) Die Form der Krystalle des wasserhaltigen kohlensauren Kalks wird verschieden angegeben. Pelouze beschreibt sie als sehr spitze Rhomboëder, Becquerel als rhombische Prismen, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärft wie Aragonit, Fürst Salm-Horstmar als unregelmäfsig-sechsseitige Säulen (vgl. Gmelin's Chemie, Bd. 2, S. 183).

wasserfreier kohlensaurer Kalk und zwar in den gewöhnlichen Rhomboëdern krystallisirter Kalkspath; Aragonit habe ich auch bei noch gröfserer Verdünnung des Kalkwassers auf diese Weise nicht erhalten. *Bei der Verdunstung des Kalkwassers bei der gewöhnlichen Temperatur bildet sich also, je nach dem Grade der Concentration, ein Gemenge von Kalkhydrat und wasserhaltigem kohlensauren Kalk, reiner wasserhaltiger kohlensaurer Kalk, oder wasserfreier rhomboëdrischer kohlensaurer Kalk.*

Läfst man dickere oder flachere Tropfen von dem concentrirten oder verdünnten Kalkwasser auf der Glasplatte verdunsten, so erhält man stets nur kleine Kugeln und Rhomboëder, also Kreide und Kalkspath, nur ist bei den dickern Tropfen das Verhältnifs der Rhomboëder zu den Kugeln gröfser als bei den flachern. Die Rhomboëder sind an den Rändern gehäufter; sie liegen seltener einzeln, und sind gewöhnlich zu körnigen Parthien zusammengehäuft, und diese sind meistentheils rund, so dafs es das Ansehen hat, als wären diese körnigen Parthien erst aus Krystallen von Kalkhydrat entstanden.

Wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser bei der Kochhitze des Wassers im Wasserbade erhitzt, so bedeckt es sich noch schneller, als wenn man es bei der gewöhnlichen Temperatur stehen läfst, mit einer Haut. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht sie aus kleinen Kügelchen, zwischen denen sich aber schon einige gröfsere Krystalle von Kalkhydrat, niedrige sechsseitige Tafeln befinden. Nach kurzer Zeit ist die Haut schon dicker geworden, und besteht nun theils aus Aragonit und theils aus Kalkhydrat. Der Aragonit findet sich in feinen excentrisch gruppirten Prismen, die nebeneinander liegende büschel- und sternförmige Parthien bilden, das Kalkhydrat in unregelmäfsigen Zusammenhäufungen von niedrigen sechsseitigen Prismen. Mit der Zeit werden die feinen Prismen von Aragonit gröfser, besonders wenn in der Decke Risse entstehen, an denen Raum für die Bildung gröfserer Krystalle da ist. Es bilden sich nun auch unter der Decke von Aragonit ein-

zelne Krystalle von Kalkhydrat, die oft eine bedeutende Gröfse haben. Dampft man die ganze Masse zur Trocknifs ab, so besteht die ganze Masse nur aus einem Gemenge von Aragonit und Kalkhydrat, was an den Seiten des Gefäfses ansitzt, ist meistentheils reiner Aragonit, an dem Boden ist das Kalkhydrat gehäufter, hier erkennt man oft schon die Krystalle mit bloſsen Augen.

Wenn man verdünntes Kalkwasser im Wasserbade abdampft, und die Vorsicht gebraucht, erst Wasser zu kochen, dann nach und nach kleine Mengen von Kalkwasser hinein zu tragen, und dann abzudampfen, so erhält man nur Aragonit. Setzt man verdünntes Kalkwasser, z. B. 1 Raumtheil gesättigtes Kalkwasser mit 12 Theilen heifsen oder kalten Wassers, in die Röhre des geheitzten Stubenofens, so erhält man ein Gemenge von Aragonit und Kalkspath, Rhomboëder, die mit sehr zierlichen Büscheln von Aragonit besetzt sind. Nimmt man diese Krystalle aber nicht aus der Flüssigkeit heraus, ehe diese erkaltet, und trocknet sie, so ändert sich der Aragonit mit Beibehaltung der Form sehr bald in Kalkspath um, und erscheint unter dem Mikroskop voller schwarzer Punkte, wie der über der Spiritusflamme erhitzte Aragonit. *Bei der Verdunstung des Kalkwassers in der Kochhitze des Wassers erhält man also, wenn die Auflösung gesättigt ist, ein Gemenge von Aragonit mit Kalkhydrat, wenn sie verdünnt ist, nur Aragonit, oder wenn die Temperatur etwas niedriger ist, ein Gemenge von Aragonit mit Kalkspath.*

Läfst man das Kalkwasser nicht wie bisher die Kohlensäure aus der Luft anziehen, sondern leitet man das kohlensaure Gas aus einem Entbindungsapparat gleich in gröfserer Menge in das Kalkwasser, so entsteht sogleich eine starke Trübung und ein starker Niederschlag; es bildet sich nun aber gar kein Kalkhydrat oder wasserhaltiger kohlensaurer Kalk, sondern es entsteht nur wasserfreier kohlensaurer Kalk, jedoch unter verschiedenen Umständen in den verschiedenen heteromorphen Zuständen. Leitet man das kohlensaure Gas eine kurze Zeit in das Kalkwasser bei

der gewöhnlichen Temperatur, so besteht der Niederschlag, unter dem Mikroskop untersucht, zuerst aus lauter kleinen Kügelchen, die sich aber nach und nach vergröfsern, und nach kürzerer oder längerer Zeit sich sämmtlich in *Rhomboëder* also in *Kalkspath* umändern. Es genügt zur Hervorbringung dieser Erscheinung schon, wenn man die ausgeathmete Luft in das Kalkwasser hineinbläst, am besten durch eine Glasröhre, die man in das Kalkwasser hineinsteckt. Ist das Kalkwasser sehr verdünnt, so löst sich der entstandene Niederschlag sehr bald in der überschüssigen Kohlensäure auf, ist das Kalkwasser aber gesättigt, so war es dem Verf. bisher nicht gelungen, den entstandenen Niederschlag vollkommen aufzulösen; wahrscheinlich weil der Niederschlag zuletzt schon krystallinisch wird, und sich dann schwerer auflöst; er würde sich also bei sehr langer fortgesetzter Einwirkung der Kohlensäure wohl aufgelöst haben.

Leitet man das kohlensaure Gas in Kalkwasser, das man in einem Wasserbade mit kochend heifsem Wasser erwärmt hat, so besteht der Niederschlag, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einzelnen kleinen geraden Prismen von Aragonit, die nicht selten zu zweien unter schiefen Winkeln zusammentreffen, zuweilen auch unter anscheinend rechten Winkeln sich kreuzen. Es ändert hierbei in dem Resultate nichts, ob man Kalkwasser genommen hat, was gesättigt ist, oder mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers verdünnt ist. Im ersteren Fall trübt es sich schon beim Kochen, im letztern Fall nicht, aber auch der im erstern Fall entstandene Niederschlag ändert sich sehr bald in Aragonit um. Zuweilen finden sich wohl einzelne Rhomboëder von Kalkspath, aber diese sind nur zufällig darin enthalten.

Nachtrag. Bildung von Kalkspath aus concentrirten Auflösungen bei höherer Temperatur.

Wenn man eine mit der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser ganz gefüllte cylindrische Flasche, wohl verschlossen in die Röhre des geheitzten Stubenofens stellt, und darin einige Zeit stehen läfst, so setzen

sich an den Seiten und am Boden der Flasche überall kleine glänzende Krystalle ab, die unter dem Mikroskop betrachtet, sich als ganz grofse, deutliche, zweifellose Rhomboëder von Kalkspath zu erkennen geben, und sich, wenn man die Flüssigkeit in der Flasche wieder erkalten läfst, nicht wieder auflösen. Man sieht daraus, dafs sich der kohlensaure Kalk wie das Kalkhydrat verhält, und in der Wärme in den Auflösungsmitteln weniger auflöslich ist, als in der Kälte. *Es bildet sich also auch in höherer Temperatur aus concentrirten Lösungen Kalkspath.* Dasselbe findet aber auch statt, wie früher gezeigt ist, wenn man die Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser in einem offenen Becherglase in die Röhre des geheitzten Stubenofens stellt, indem in diesem am Boden des Glases ein Absatz von Kalkspath entsteht, während sich die Flüssigkeit an der Oberfläche mit einer Decke von Aragonit bedeckt. Man hat aber nun diesen Absatz am Boden nicht der Entweichung des kohlensauren Gases zuzuschreiben, sondern dem verminderten Auflösungsvermögen des kohlensauren Wassers auf den kohlensauren Kalk, wenn auch die Bildung an der Decke offenbar dem erstern Umstande zuzuschreiben ist. Die Bildung des Kalkspaths bedingt also nicht immer eine niedrige Temperatur, was für die Beurtheilung des Vorkommens des Kalkspaths in der Natur nicht ohne Bedeutung ist.

IV. *Ueber die Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung;*

von Dr. Ernst Mach,
Zögling des k. k. physikalischen Institutes.

(Aus d. Sitzungsbericht. der Wiener Akademie Bd. 41; vom Hrn. Verf. übersandt.)

Vorliegende Abhandlung stellt sich die Aufgabe, die Doppler'sche Theorie der Aenderung des Tones und der Farbe durch Bewegung einer neuen experimentellen und theoretischen Untersuchung zu unterwerfen. Diese Theorie wurde nämlich unserer Meinung nach, wenn auch manches an ihrer Form auszusetzen wäre, doch mit Unrecht angegriffen.

Doppler [1]) behauptet, dafs ein Ton höher erscheine, sobald sich die Tonqelle mit bedeutender Geschwindigkeit dem Beobachter nähert, tiefer sobald sie sich entfernt; er sucht diesen Vorgang durch eine elementare mathematische Betrachtung zu deduciren und überträgt dieselbe Anschauungsweise auch auf die Farbe einer in Bewegung befindlichen Lichtquelle.

Es wurden zur Bestätigung des erwähnten Satzes Experimente angestellt, welche fast sämmtlich zur Befriedigung ausfielen.

Dagegen behauptet eine geachtete mathematische Autorität [2]):

1) Entweder sind diese Experimente falsch und dann ist die Täuschung durch die Theorie hervorgerufen worden;

2) oder die Experimente sind richtig und dann ist wenigstens die Doppler'sche Erklärung eine unrichtige.

Seine letzte Streitschrift [3]) gegen Doppler schliefst der oben gedachte Gelehrte mit den Worten:

1) Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne. Prag 1842.
2) Prof. Petzval in den Sitzungsbericht. d. k. k. Akad. d. Wiss. VIII., S. 567.
3) Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. IX, S. 679.

»Wenn auch bei dem gegenwärtigen Stande dieser Streitfrage der Einfluſs der progressiven Bewegung einer Ton- oder Lichtquelle auf die schwingende Bewegung als noch nicht vollständig erörtert zu betrachten ist, so ist er doch ganz gewiſs nicht derjenige, dem Maaſse nach und auch der Ordnung der Wirkungen nach, zu der er gehört, den die Doppler'sche Theorie giebt.«

In dieser ersten Arbeit nun soll es unsere Aufgabe seyn:

1) Streng experimentell nachzuweisen, daſs durch Bewegung der Ton in der Art geändert werde und zwar im Sinne der Doppler'schen Theorie;

2) es wahrscheinlich zu machen, daſs selbst die nach der Doppler'schen Betrachtungsweise gewonnenen Formeln als Näherungsgesetze anzusehen sind, welche für geringere Geschwindigkeiten gelten:

3) daran einige für die Astronomie wichtige Consequenzen zu knüpfen.

In einer folgenden Arbeit wollen wir den Einfluſs der Geschwindigkeit, der progressiven Bewegung und Dichtenveränderung des Mittels auf die Tonhöhe genauer untersuchen. Gegen die Behauptung Prof. Petzval's, die Doppler'sche Erklärung der Facta, wenn sie auch wirklich existirten, sey ungenügend, können wir nichts einwenden, da sie wirklich mehr auf Analogie als auf eine strenge Untersuchung gegründet ist. Ueberhaupt wird kein Unparteiischer die Vorzüge der Petzval'schen Betrachtungsweise verkennen; nur war hiermit nicht die Berechtigung gegeben, eine Theorie, weil sie ungenau war, ganz über Bord zu werfen, ohne eine bessere an die Stelle zu setzen.

Wir wollen nun zunächst die Theorie, wie sie Doppler giebt, und die dagegen von verschiedenen Seiten her erhobenen Einwürfe speciell betrachten.

Doppler[1]) untersucht die beiden Fälle, wenn der Beobachter in Bewegung und die Tonquelle in Ruhe ist, so wie den entgegengesetzten, gesondert.

1) Ueber das farbige Licht, S. 6.

Erster Fall. Es heifse die Geschwindigkeit, mit welcher die Wellen fortgepflanzt werden a, und O und A (Fig. 1 u. 2 Taf. III) bedeute Anfang und Ende einer Welle, Q dagegen die entfernte Quelle derselben; ferner n die Anzahl Sekunden, welche eine Welle nöthig hat, um von A nach O zu kommen, d. h. um eine Wellenlänge zu durchlaufen, und x'' die Zeit, die sie braucht, um den gegen oder von A sich bewegenden Beobachter zu erreichen. Man hat daher für den Fall der Annäherung sowohl, wie der Entfernung des Beobachters (mit der Geschwindigkeit α) von oder an die Tonquelle, wegen

$$ax'' \pm \alpha x'' = an;\ x'' = \frac{an}{a \pm \alpha};$$

Zweiter Fall. Für diesen findet man auf ganz ähnliche Weise:

$$x'' = \left(\frac{a \mp \alpha}{a}\right) . n.$$

Wir bedienen uns statt der Doppler'schen Formeln lieber der folgenden. Bedeute γ die Geschwindigkeit der Welle, x die der Wellenquelle, c die des Beobachters, τ die Schwingungsdauer der Quelle und τ' die scheinbare Schwingungsdauer; so hat man

1) bei Bewegung der Quelle allein:

$$\tau' = \tau . \frac{\gamma - x}{\gamma};$$

2) bei Bewegung des Beobachters allein:

$$\tau' = \tau . \frac{\gamma}{\gamma - c};$$

3) wenn Quelle und Beobachter zugleich sich bewegen:

$$\tau' = \tau . \frac{\gamma - x}{\gamma - c};$$

wobei x und c positiv zu nehmen sind in der Richtung von der Quelle gegen den Beobachter, negativ in der entgegengesetzten. Statt der Schwingungsdauer könnte man auch ohne Veränderung der Formeln die entsprechende Wellenlänge einführen.

1. Professor Petzval setzt dieser Theorie das Princip

der Erhaltung der Schwingungsdauer entgegen [1]). Hr. Regierungsrath A. Ritter von Ettingshausen sagt aber schon im IX. Bande der Sitzungsberichte, S. 29, bei Gelegenheit der Besprechung des betreffenden Aufsatzes: »Der Hr. Verfasser geht über die Befugnifs, welche ihm die Prämissen gestatten, hinaus, wenn er (Sitzungsberichte, Januarheft, S. 155), nachdem nur ein anfänglicher Erregungszustand besprochen war, die für selben in Anspruch genommene Folge auch ohne weitere Erörterung auf jeden, einem schwingenden Körper anhängenden permanenten Erregungszustand bezieht«. — Es wird aufserdem gut seyn zu bemerken, dafs das Princip von der Schwingungsdauer eines und desselben Theilchens spricht, während Auge und Ohr im Zustande der Bewegung, ihre Phasen in jedem Augenblicke von einem andern Theilchen empfangen.

2. Die von Doppler gewonnenen Formeln sind nach der Voraussetzung abgeleitet, dafs der Ton aus einer Reihe von Explosionen bestehe, denn es wird hier von der Welle wie von einem Individuum gesprochen, was nach Professor Petzval's Ansicht unstatthaft ist [2]). Es kann aber wenigstens Explosionstöne geben, eine Sirene z. B. mit kleinen weit abstehenden Löchern, wie auch Savart's gezähntes Rad, bringt einen solchen hervor. Pflanzen sich aber die eine Welle zusammensetzenden Elementarwellen mit gleicher Geschwindigkeit fort und ohne sich zu stören, wie man das wohl annimmt, so gelten dann diese Formeln für jede Wellenform, da die Tonhöhe nur durch den Abstand zweier entsprechender übrigens ganz beliebiger Phasen bestimmt ist, welche Phasen man dann immerhin als momentan oder als Explosion fassen kann. Uebrigens wird Niemand dagegen seyn, wenn man an die Stelle der Doppler'schen Ableitung die strengere und elegantere Petzval's setzt, die übrigens, was die Wellenlänge betrifft, zu demselben Resultate geführt hat.

3. Die beiden vorigen Einwürfe wurden unter der

1) Sitzb. Bd. VIII. S. 134.

2) Sitzb. d. k. k. Akad. d. Wiss. VIII, S. 567.

Voraussetzung betrachtet, dafs das Mittel an der progressiven Beobachtung des tönenden Körpers, so wie des Beobachters keinen Antheil nehme. Auch diese Voraussetzung findet Prof. Petzval unrichtig; es sey nämlich nicht einzusehen, warum das Mittel die periodische Bewegung bereitwilliger aufnehmen solle als die progressive. Wir erlauben uns dagegen mit Bestimmtheit zu behaupten, dafs die periodische Bewegung vom Mittel in einer ganz andern Weise aufgenommen werde als die progressive; die Art dieser Aufnahme wird nicht nur von der Geschwindigkeit, sondern auch von der Gröfse und Form des Querschnittes abhängen. Wären Beobachter und tönende Körper unendliche parallele Ebenen oder in eine Röhre eingeschlossen, in der Art, dafs sie das ganze zwischen ihnen liegende Mittel vor sich herschieben müfsten, so würde man allerdings diesen Fall der Rechnung unterwerfend zu anderem Resultate gelangen als Doppler. Ist aber der tönende Körper von begränztem Querschnitte, so kommt noch ein anderer Umstand hinzu, der bei der periodischen oder progressiven Bewegung von ganz verschiedenem Einflusse ist. — Nach dem Principe der Gleichheit des Druckes nach allen Richtungen bei Flüssigkeiten, sucht sich nämlich jede dem Mittel beigebrachte Aenderung der Dichte nicht nur an die folgende Schicht fortzupflanzen, sondern auch nach der Seite auszugleichen. Folgt nun, wie bei der schwingenden Bewegung, schnell hinter einander Verdichtung auf Verdünnung, so ist zu dieser Ausgleichung nach der Seite hin so zu sagen keine Zeit, indem die ganze Dichtenänderung sogleich an die folgende Schicht übertragen wird. Bei einer fortdauernden, durch eine progressive Bewegung beigebrachten Verdichtung oder Verdünnung hingegen wird sich diese auch fortwährend nach der Seite ausgleichen, das Mittel wird zur Seite ausweichen oder hereinströmen, so zwar, dafs namentlich bei geringen Geschwindigkeiten der ganze Einfluſs der progressiven Bewegung schon in einer geringen Entfernung von der Quelle erlischt. Deshalb wird wahrscheinlich auch das obige Rechnungsresultat bei geringen

Geschwindigkeiten durch den Einfluſs der progressiven Bewegung nicht bedeutend afficirt [1]). Wir nehmen uns übrigens vor, diese Deduction, welche wir hier bloſs angedeutet haben und die eigentlich von der Integration einer partiellen Differentialgleichung abhängt, unter erleichternden Voraussetzungen nächstens mathematisch durchzuführen [2]). Es sind also die Doppler'schen Formeln nur Näherungsgesetze für geringe Geschwindigkeiten.

4. Endlich wirft Prof. Petzval [3]) jener Theorie noch die absurden Folgerungen vor, welche sich aus den aufgestellten Formeln ziehen lassen! Dieser Vorwurf fällt von selbst weg, da wir die Geltung der Formeln auf den Fall geringer Geschwindigkeiten einschränken. Man könnte ja sonst auch das Brechungsgesetz angreifen, weil es für den speciellen Fall der totalen Reflexion verlangt, daſs der Sinus gröſser als 1 seyn solle, was wenigstens eine eben so groſse Unmöglichkeit ist wie ein unendlich hoher oder ein negativer Ton.

Alles zusammengefaſst, bleibt es also das Verdienst des Hrn. Prof. Petzval nachgewiesen zu haben, daſs Doppler's Theorem

1) mangelhaft deducirt sey und
2) nicht allgemein gelten könne.

Nun zu den von anderen Seiten her gemachten Einwürfen!

Es lohnt sich nicht der Mühe auf diejenigen einzugehen, welche sich auf die bloſse Behauptung reduciren, man habe sich bei den für die Theorie angestellten Versuchen getäuscht; es erübrigt nur noch der experimentelle Beweis, den Ångström, gegen die Doppler'sche Theorie, wenigstens bezüglich der Farbe, versucht hat.

Ångström [4]) untersucht das Spectrum des zwischen

1) Anders ist es natürlich bei einer sehr schnellen Bewegung.
2) Ein Problem: welches in seiner allgemeinsten Form mit sehr bedeutenden analytischen Schwierigkeiten verbunden ist.
3) Sitzb. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. IX, S. 699.
4) Optische Untersuchungen in Pogg. Ann. Bd. 94, S. 141.

zwei vertical übereinander aufgestellten Metallkugeln überspringenden elektrischen Funkens. Das Spectrum, welches sich hier zeigt, ist eigentlich eine Ueberdeckung zweier Spectra; der eine Theil rührt von der Luft, der andere von den fortgeschleuderten glühenden Metalltheilchen her. Nun meint Ångström, wenn man den Funken statt in verticaler in einer sehr geneigten Richtung überspringen liefse, so müfsten die Linien im Spectrum wandern, da die Metalltheilchen des einen Poles sich nach seiner Angabe mit einer Geschwindigkeit von 80 bis 90 Meilen dem Beobachter nähern, die des andern sich ebenso schnell entfernen. Eigentlich müfste sich jede vom Metall herrührende Linie in zwei spalten, die nach entgegengesetzter Richtung aus einander treten. Stellt man nun das Experiment wirklich an, so bemerkt man gar keine Veränderung im Spectrum. Ångström hat hier das Fortschreiten des Glühens mit dem Fortschreiten der glühenden Theilchen verwechselt, was eben so unstatthaft ist, als wenn man das Fortschreiten einer Wasserwelle mit dem Fortschreiten der Wassertheilchen vermengen wollte. Ueberdiefs widerlegt er sich selbst, indem er einige Seiten weiter sagt, dafs wenn man auch den Funken schief überspringen läfst, die Metalltheilchen doch (wahrscheinlich durch den Strom der erwärmten Luft) aufwärts getrieben werden. Wäre in der That die Geschwindigkeit der Theilchen eine so grofse, wie sie ihnen Ångström zuschreibt, so könnte die kleine Kraftcomponente, welche vom Luftstrome herrührt, keine solche Ablenkung bewirken. Es ist also klar, wie wenig das angeführte Experiment entscheiden kann.

Gehen wir nun zu den Versuchen über, welche zur Unterstützung der Doppler'schen Theorie angestellt wurden; diese allein würden schon, da sie fast durchgängig gelungen sind, die Einwürfe der Gegner entkräften, wenigstens würden sie beweisen, dafs die Deductionen derselben auf unstatthaften Voraussetzungen beruhen. Zu diesen Versuchen gehören:

1. Die auf Eisenbahnen [1]) von Dr. Buijs Bullot in Belgien und von M. Scott Russel in England angestellten, welche beide lehrten, dafs der kommende Ton höher, der fortgehende tiefer erscheine.

2. Fizeau [2]) soll einen Versuch durch eine Art Umkehrung des Savart'schen gezähnten Rades gemacht haben, der zur Befriedigung ausfiel. Es war nicht möglich etwas Genaueres darüber zu erfahren.

3. Als ich anfing mich mit dieser Theorie zu beschäftigen, stellte ich zunächst einige vorläufige Versuche mit durchbohrten Spitzkugeln an, welche ich nahe an mir vorüberschiefsen liefs und deren pfeifenden Ton ich beobachtete. Die Entfernung, in der ich mich aufgestellt hatte, war so gewählt, dafs man annehmen konnte, die Geschwindigkeit der Kugel sey noch ziemlich constant. Beim Vorüberfliegen hörte ich den Ton plötzlich aus der Höhe in die Tiefe fallen. Da übrigens diese Art des Experimentirens viel Unsicherheit hat, suchte ich nach einer besseren Methode.

4. Eisenbahnen stehen als Experimentirmittel nicht Jedermann zu Gebote; auch glaube ich, dafs man bei anderen einfachen Vorrichtungen mit weniger Aufwand die Umstände mehr in der Hand hat. Diese Art von Versuchen hat überdiefs noch den Vortheil, dafs jeder, der sich von der Richtigkeit der Thatsachen überzeugen will, sie mit Leichtigkeit wiederholen kann. Durch Herrn Regierungsrath v. Ettinghausen unterstützt, construirte ich im k. k. physikalischen Institute einen Apparat, dessen Schema Fig. 3 Taf. III giebt: *aa* sind zwei Rollen, über welche eine Gurte *mm* gespannt ist, die 4 Stifte *bb* trägt. Wird der Apparat dadurch in Rotation versetzt, dafs man die eine der Rollen mittelst einer Schnur mit der Drehbank verbindet; so schlagen die Stifte *bb* an die zwei gleichgezähnten Stangen *cc*, indem sie an denselben in entgegengesetzter Richtung hin laufen. Nach Doppler's Ansicht müfste man

1) Sitzb. d. k. Akad. d. Wiss Bd. V, S. 154. (Ann. Bd. 66, S. 321.)
2) Sitzb. d. k Akad d. Wiss. Bd. V, S. 154.

nun, wenn man sich in *A* aufstellt, bei hinreichender Geschwindigkeit zwei verschiedene constante Töne hören. Es war jedoch bei diesem Apparate nicht möglich eine bedeutende Geschwindigkeit zu erzielen, da die Reibungswiderstände zu grofs waren. Man sieht, dafs dieser Apparat der Fizeau'schen Vorrichtung wahrscheinlich sehr ähnlich ist, wenn er nicht ganz mit derselben zusammenfällt. Uebrigens ist gegenwärtig kein Grund das Mifslingen dieses Experimentes zu bedauern, da es doch nicht vollständig überzeugend gewesen wäre, indem sich hier die Tonquelle nicht wirklich, sondern nur imaginär bewegt.

5. Ich schritt nun zu einem neuen Versuche, der endlich vollständig gelang. Der zu diesem Zwecke construirte Apparat ist wie Fig. 4 Taf. III. *AA* ist eine 6′ lange Stange, welche mit einem horizontalen Zapfen *BB′* in dem Lager läuft. Die Rolle *D* wird mit dem Schwungrade der Drehbank verbunden, um das Ganze in schnelle Rotation zu versetzen. Der dickere Theil des Zapfens *B′* steckt luftdicht in einer Stopfbüchse *C′C′* und ist mit einer Axenbohrung versehen. Zur Stopfbüchse führt ein Rohr *EE* von einem Blasebalg *H* und es gelangt nun die Luft durch dieses Rohr in die Axenbohrung des Zapfens und eine Längsbohrung der Stange *FFF* bis an das eine Ende der Stange, wo ein kleines Schnarrpfeifchen eingesetzt ist, ein gewöhnliches Stimm-A, wie es bei Orchestern gebraucht wird. *K* ist ein elastisches Plättchen, welches durch den mit der Stange *AA* verbundenen Stift *J* angeschlagen wird, wodurch man die Zahl der Umläufe in einer gewissen Zeit bestimmen kann.

Versetzt man Blasebalg und Drehbank zugleich in Thätigkeit und stellt sich in der Ebene der Rotation auf, so hört man den sonst vollkommen constanten Ton sogleich auf- und abschweben, wie es nach Doppler's Ansicht seyn mufs, da sich die Geschwindigkeit des tönenden Körpers gegen den Beobachter oder genauer der Differentialquotient der Entfernung des tönenden Körpers vom Beobachter, nach der Zeit genommen, in jedem Augenblicke än-

dert. Wird die Rotation beschleunigt, so vergröfsert sich zugleich die Tondifferenz. Man kann nun nachweisen:

α) Dafs die Schwebung des Tones von keinem anderen Umstande abhängt, als von der Richtung und Geschwindigkeit gegen den Beobachter;

β) dafs die wahrgenommene Schwebung rein subjectiv ist.

α. Die Schwebung kann nicht von Stöfsen des Blasebalges oder der Drehbank herrühren, da diese vollkommen gleichförmig wirken und höchstens einen Unterschied in der Intensität geben könnten.

Die Rotation an sich könnte den Ton wenigstens nicht periodisch ändern, da ein Element der Kreisbahn dem anderen vollkommen congruent ist; blofs der ebengenannte Differentialquotient hat eine Periode.

So lange die Rotation währt, fällt immer, wie man sich durch das Zählwerk überzeugt, die Dauer eines Auf- und Abschwebens mit der Dauer eines Umlaufes zusammen; es ist klar, welche Unwahrscheinlichkeit diese Thatsache hätte, wenn die Schwankung des Tones durch zufällige Störungen entstände.

β. Man kann sich aber auch überzeugen, dafs die Tonveränderung subjectiv ist. Wo man auch immer stehen mag, hört man den höheren Ton beim Ankommen, den tieferen beim Fortgehen der Stange.

Stellt man sich in die Rotationsaxe, so vernimmt man nebst den von den Wänden des Zimmers herrührenden Reflexen noch ein vollkommen constantes Singen des Tones. Versetzt man den Apparat in sehr schnelle Rotation, so tönt er auch ohne Blasebalg durch die blofs vermöge der Centrifugalkraft durchgetriebene Luft; stellt man sich dann in der Rotationsebene auf und führt ein Rohr von der Stopfbüchse zum Ohr, so hört man durch dasselbe einen intensiven schönen constanten Ton, während man von aufsen eine bedeutende Schwankung vernimmt.

Selbst die Tondifferenz, so weit man sie durch das blofse Ohr bestimmen kann, scheint den Formeln Dopp-

ler's zu entsprechen. Unsere Stange hat 6' Länge; es legt also jeder Endpunkt bei einem Umlaufe nahe 18' zurück. Man sollte nun nach der Theorie bei etwas mehr als einem Umlaufe in der Sekunde, einen halben Ton, zwischen 3 und 4 Umläufen nahezu eine Sekund-Tondifferenz bekommen, was durch das Gehör bestätigt wird. Es gelang mir nicht die äufsersten Gränzen des schwebenden Tones durch das Monochord zu fixiren. Man mufs zum Zwecke der Messung einen anderen Apparat construiren, bei welchem man zwei verschiedene constante Töne erhält.

Ich glaube nun durch Theorie und Experiment gleichmäfsig Folgendes constatirt zu haben:

1. Die Tonhöhe wird durch Bewegung in der That geändert, und zwar im Sinne der Doppler'schen Theorie.

2. Die von Doppler aufgestellten Formeln sind Näherungsgesetze, welche für geringere Geschwindigkeiten gelten.

Auf den letzten Punkt unserer Aufgabe, nämlich die für die Astronomie wichtigen Cosequenzen, wollen wir noch einen Blick werfen.

Man hat schon häufig beobachtet, das gewisse Sterne ihre Farbe periodisch ändern; diese Erscheinung ist auf Grundlage der obigen Theorie nach Doppler erklärt, wenn man annimmt, die Geschwindigkeit der Sterne sey mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar und ändere sich periodisch, welche Annahme durch die Gesetze der Centralbewegung wohl gerechtfertigt ist. In der That hat die Richtigkeit dieser Erklärung eine grofse Wahrscheinlichkeit, wenn man Folgendes bedenkt:

α. Eine andere Erklärung der Erscheinung ist wohl nicht möglich. Wollte man annehmen, eine periodische physikalische Aenderung des Leuchtprocesses fände auf dem Sterne statt, oder bei der Bewegung des Sternes durch verschiedene Gegenden des Weltraumes würden verschiedene Farben absorbirt; so wären diese Hypothesen so wenig plausibel, dafs sich zu ihrer Annahme schwerlich jemand entschliefsen würde.

β. Wir wissen von den Sternen, dafs sie sich in Ke gelschnitten bewegen. Das einzige, was sich mit der Farb des Sternes zugleich ändert, ist also seine Richtung un Geschwindigkeit; es ist nun ein ganz natürlicher und de in der Naturwissenschaft herrschenden Methode angemes sener Gedanke, Farbe und Geschwindigkeit in Zusammenhang zu bringen. Auch ist es jedem Mathematiker klar wie wahrscheinlich dieser Zusammenhang auch dann schon wäre, wenn man ihn noch gar nicht einsehen könnte.

γ. Endlich gewinnt diese Erklärung noch dadurch, dafs aus ihr abgeleitete Erscheinungen durch Beobachtungen vollständig bestätigt werden. Unser Planetensystem bewegt sich mit grofser Geschwindigkeit gegen das Sternbild des Hercules hin; es sollten also nach der Theorie dort die meisten violetten Sterne zu finden seyn; Sestini's Beobachtungen bestätigen das [1]).

Durch das Licht allein gelangen wir zu unserer Kenntnifs über den Weltraum; durch das Licht wissen wir alles, was über die physikalische Beschaffenheit und Bewegung der Himmelskörper bekannt ist; durch das polarisirte Licht unterscheiden wir beleuchtete Gestirne von selbstleuchtenden. Es bedarf nur einer kurzen Ueberlegung, um einzusehen, dafs die besprochene Theorie uns befähigt noch viel weiter zu gehen; dieselbe giebt nämlich nicht nur eine beiläufige Erklärung der Erscheinungen am Himmel, sondern sie giebt sogar einen mathematisch genauen Aufschlufs über die Art der Bewegung der beobachteten Gestirne. Ich will hier nur zwei Punkte hervorheben.

1) Die Bestimmung der Geschwindigkeit unseres Planetensystems gegen den Hercules und
2) die Berechnung der Bahnelemente periodisch farbiger Sterne.

1. Wollte man die Geschwindigkeit des Planetensystems gegen den Herkules bestimmen, so würde man von folgenden Betrachtungen ausgehen.

Die Gestirne des Himmels bewegen sich in den ver-

1) Sitzb. d. k. Akad. d. Wiss. V, S. 154.

schiedensten Richtungen und Geschwindigkeiten gegen uns und haben daher auch die verschiedensten Farben. Theilen wir die Sterne nach Farben oder deren Wellenlängen in mehrere Klassen, so können wir von einer mittleren Wellenlänge auf einer gewissen Fläche des Himmels reden und diese wird, wenn $\lambda\,\lambda'\,\lambda''\ldots$ die verschiedenen Wellenlängen und $n\,n'\,n''\ldots$ die zugehörige Zahl der Sterne bedeuten, durch den Ausdruck gegeben:

$$\Lambda = \frac{n\lambda + n'\lambda' + n''\lambda'' + \ldots}{n + n' + n'' + \ldots} = \frac{\Sigma n\lambda}{\Sigma n}.$$

Nehmen wir an, diese mittlere Wellenlänge wäre über den ganzen Himmel gleich, wenn sich unser System nicht gegen den Hercules bewegen würde, so wird dieses Verhältnifs sogleich geändert, wenn sich unser System wirklich bewegt. Wir nehmen nun die Richtung gegen den Hercules als Axe und theilen senkrecht auf diese den Himmel in eine gröfsere Anzahl Parallelgürtel ab. Auf die Wellenlänge desjenigen Gürtels nun, der bei dieser Anordnung den Aequator bildet, wird die Geschwindigkeit c des Planetensystems gar keinen Einfluſs üben, da ihre Projection in dieser Richtung $= 0$ ist, und seine mittlere Wellenlänge würde sich am ganzen Himmel zeigen, wenn $c = 0$ wäre; wir bezeichnen sie mit Λ_m. — Die mittlere Wellenlänge in einem andern Gürtel, dessen Radius vector mit der Richtung gegen den Hercules den Winkel φ einschliefst, wird nun nach unserer Formel seyn:

$$\Lambda_\varphi = \Lambda_m \cdot \frac{\gamma}{\gamma - c\cos\varphi};$$

hieraus ergiebt sich:

$$c = \gamma \cdot \frac{\Lambda\varphi - \Lambda m}{\Lambda\varphi \cdot \cos\varphi}$$

und wenn man dieselbe Rechnung bei allen n Gürteln durchführt und hieraus das Mittel nimmt; so hat man:

$$c = \frac{\gamma}{n} \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\Lambda\varphi_k - \Lambda m}{\Lambda\varphi_k \cos\varphi_k};$$

da man der Beobachtung desto mehr Gewicht beilegen mufs,

je gröfser die Fläche des Gürtels ist, so sind die Verhältnifszahlen der Fläche des Gürtels f_k und der Kugelfläche F einzuführen:

$$c = \frac{\gamma}{nF} \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\Delta\varphi_k - \Delta m}{\Delta\varphi_k \cos\varphi_k} f_k.$$

Wollte man die Rechnung wirklich ausführen, so müfste man noch den violetten Sternen ein gröfseres Gewicht beilegen als den rothen, indem jene nach der Theorie die intensiver leuchtenden sind und daher weniger leicht übersehen werden. Ueberhaupt dürfte mit Zuhülfenahme schon gemachter astronomischer Erfahrungen noch manches zu modificiren seyn.

Man könnte das hier angedeutete Problem auch allgemeiner fassen; eine Geschwindigkeit nach drei beliebigen Richtungen zerlegt annehmen und nun die wahrscheinlichsten Werthe dieser Componenten ermitteln. Nach dem Auseinandertreten der Sterne in der Gegend des Hercules hat man erkannt, dafs sich unser Planetensystem in dieser Richtung bewegt; hat man die Geschwindigkeit dieser Bewegung nach unserer Methode bestimmt, so wird es erlaubt seyn nach Art des Auseinander- und Zusammentretens der Sterne in verschiedenen Partien des Himmels auf die mittlere Entfernung dieser Partien zu schliefsen.

2. Der Bestimmung der Bahnelemente periodisch farbiger Sterne liegt folgender Gedanke zu Grunde:

Durch die Projection der Geschwindigkeit des Sternes auf die Richtung, in welcher wir ihn sehen, ist seine Farbe bestimmt, und da diese Geschwindigkeitsprojection nach den Gesetzen der Centralbewegung als Function der Zeit und der Bahnelemente bekannt ist, so sind durch eine gehörige Anzahl Beobachtungen von Farbe und Zeit und die darauf gegründeten Gleichungen diese Bahnelemente gegeben. — Die Neigung der Bahnebene des Sternes gegen die Richtung, in welcher wir ihn sehen, bleibt nach dieser Methode unbestimmt, wenn man keine mefsbare Ortsveränderung nachweisen kann, da die Neigung sowohl Zeit als Ge-

schwindigkeit in ganz gleicher Weise afficirt und daher aus den aufgestellten Gleichungen nicht bestimmt werden kann. In diesem Falle kann man dann auch nur eine untere Gränze für die absolute Gröfse der Bahnelemente und die Entfernung angeben. Aus leicht begreiflichen Gründen ist aber die Neigung der Bahnebene, hiemit die absolute Gröfse der Elemente und die Entfernung bestimmt, sobald man eine mefsbare Ortsveränderung an dem Sterne bemerkt. Sollte die Photometrie noch Fortschritte machen, wie es wohl zu erwarten ist, so werden wir wenigstens in den speciellen Fällen, in welchen wir es mit sehr gestreckten Ellipsen zu thun haben, die Messung der Ortsveränderung durch Messung der Lichtintensität ersetzen können. Zugleich mit der Farbe ändert sich nämlich die Lichtintensität und diese hängt nicht nur von der Geschwindigkeit, sondern auch von der Entfernung des Sternes ab.

Man kann also durch Beachtung der Lichtintensität einerseits die aus der Farbe gerechneten Elemente controliren und andererseits, wenn ein Theil dieser Elemente bekannt ist, die fehlenden (z. B. Neigung der Bahnebene und Entfernung) bestimmen.

Bei den Bestimmungen der Farbe, welche man zum Zwecke der Rechnung machen wird, kann man sich nicht auf das blofse Auge verlassen, sondern man müfste beiläufig so verfahren:

Das Bild des Sternes wird durch das Prisma in ein Spectrum zerlegt, in welchem sich nun zweierlei dunkle Linien zeigen, die einen rühren von unserer Atmosphäre, die anderen vom Sterne her; die letzteren müssen nun beim Farbenwechsel des Sternes ihren Ort ändern und aus dieser Aenderung wird die Geschwindigkeit des Sternes bestimmt.

Wir müssen uns hier vorläufig auf die einfachsten Beispiele der Bahnbestimmung beschränken.

I. Es bewege sich der zu beobachtende Stern in einem Kreise. Ob diefs stattfinde oder nicht, werden wir unter allen Umständen sehr leicht entscheiden können, selbst wenn wir gar keine Ortsveränderung am Sterne nachweisen kön-

nen. In unserem Falle wird nämlich der Stern eine gleichlange Zeit brauchen um von seiner gröfsten Wellenlänge zur kleinsten und von dieser zurück zur gröfsten zu gelangen. Bei der Ellipse findet das nicht mehr statt, weil hier die Geschwindigkeit verkehrt proportionirt ist der Normale; man wird aber hier gerade aus dem erwähnten Zeitverhältnisse am leichtesten die Excentricität bestimmen.

1. Der Stern bewege sich also in einem Kreise vom Radius r mit der Geschwindigkeit k; der Kreis liege so weit, dafs er uns nur einen verschwindenden Gesichtswinkel gebe, und die Richtung, in welcher wir den Stern sehen, falle in die Ebene des Kreises. Befindet sich der Beobachter in der Richtung $O'O$ Fig. 5 Taf. III und bewegt sich der Stern in der Richtung des Pfeiles, so zeigt er in A die gröfste, in A' die kleinste Wellenlänge, in BB' seine natürliche, welche das arithmetische Mittel aus der gröfsten und kleinsten ist. Beobachtet man die ganze Farbenperiode, so kann man mit Zuhülfenahme der bekannten Savary'schen Methode die Bahnelemente mit Leichtigkeit bestimmen. Die halbe Periode des Sternes von B' bis B wird nämlich scheinbar länger ausfallen, als die andere Hälfte von B bis B', weil das Licht von B einen längeren Weg zum Beobachter zurückzulegen hat. Ist T die wahre halbe Umlaufszeit und τ die Zeit, die das Licht gebraucht, um BB' zu durchlaufen, so hat man für die scheinbare Dauer der ersten Periodenhälfte: $T_1 = T + \tau$; für die zweite $T_2 = T - \tau$;

hieraus: $$\tau = \frac{T_1 - T_2}{2}:$$

ist γ die Lichtgeschwindigkeit, so ergiebt sich $\gamma\tau = 2r$ und

1) $r = \gamma \frac{T_1 - T_2}{4}$; ferner $r\pi = k\tau$; 2) $k = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \gamma \frac{\pi}{2}$;

womit aber die Elemente bestimmt sind. Wäre nun noch eine Parallaxe gegeben, so hätte man auch die Entfernung, da der Radius der Bahn bekannt ist.

2. Unabhängig von der Savary'schen Methode findet man die Bahnelemente auch auf eine andere Art:

Bedeutet λ' die kleinste, λ'' die gröfste, λ die mittlere Wellenlänge, T die halbe Umlaufzeit, so ist

$$\lambda' = \lambda\frac{\gamma-k}{\gamma};\ \lambda'' = \lambda\frac{\gamma+k}{\gamma};\ \lambda = \frac{\lambda''+\lambda'}{2};$$

also:
$$k = \gamma\frac{\lambda''-\lambda'}{\lambda''+\lambda'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

und da $cT = r\pi$;
$$r = \frac{\gamma T}{\pi}\cdot\frac{\lambda''-\lambda'}{\lambda''+\lambda'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

3. Halten wir die früheren Voraussetzungen fest und nehmen wir an, wir wollten blofs einen Theil der Farbenperiode beobachten. Durch die Projection der Geschwindigkeit auf $O'O$ Fig. 6 Taf. III ist die Farbe bestimmt, und umgekehrt kennt man die Farbe, so hat man auch die Geschwindigkeits-Projection; diese ist $c = \frac{ds}{dt}\cos\tau$, worin ds das Bogenelement bedeutet. Da nun für den Kreis $\frac{ds}{dt} = k$ und $\cos\tau = \sin\varphi = \sin\frac{kt}{r}$ ist, so hat man $c = k\sin\frac{kt}{r}$.

In B' hat c als Curve betrachtet einen Wendepunkt; von dem Augenblicke des durch Beobachtung gefundenen Wendepunktes wollen wir die Zeit t zählen. Wir erhalten unsere Formeln in sehr einfacher geschlossener Form, wenn wir bei der Zeit t und $2t$ beobachten.

$$c' = k\sin\frac{kt}{r};\ c'' = k\,.\,\sin\frac{2kt}{r} = 2k\,.\,\sin\frac{kt}{r}\cos\frac{kt}{r};$$

und
$$\frac{c''}{2c'} = \cos\frac{kt}{r};\ \frac{k}{r} = \frac{1}{t}\operatorname{Arc}\cos\left(\frac{c''}{2c'}\right);$$

also:
$$k = \frac{c'}{\sin\frac{kt}{r}} = \frac{2c'^2}{\sqrt{4c'^2-c''^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

$$r = \frac{2c'^2t}{\sqrt{4c'^2-c''^2}\operatorname{Arc}\cos\left(\frac{c''}{2c'}\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Hat man nun bei Wellenlängen beobachtet, welche von der mittleren nicht weit abstehen, so hat man k und r näherungsweise bestimmt und man kann die Corretion wegen der Lichtverzögerung bei der Bewegung des Sternes anbringen.

Der Weg, den das Licht bei der Fortbewegnng des Sternes mehr zu durchlaufen hat, ist: $s = r(1 - \cos\varphi) = \tau\gamma$; und die Verzögerung:

$$\tau = \frac{r}{\gamma}\left[1 - \cos\frac{kt}{r}\right];$$

die wahre Zeit $t = t' - \tau$, wobei t' die beobachtete Zeit bedeutet. Man hat nun

$$t = t' - \frac{r}{\gamma}\left[1 - \cos\frac{kt'}{r}\right],$$

wobei man, um das wahre t zu finden, annäherungsweise r, k, t einsetzt, mit der richtigeren Zeit t_1, t_2, t_3; wiederholt man nun die Rechnung und bestimmt, wie gewöhnlich, aus linearen Gleichungen die Fehler $\varkappa$, ϱ von k, r, indem man die höheren Potenzen vernachlässigt.

II. Auf ähnliche Weise verfährt man, wenn man eine elliptische Bahn zu bestimmen hat, die sich dem Kreise nähert. Man rechnet die Elemente für den Kreis und fügt die Correction hinzu.

III. Schwieriger ist die Rechnung bei einem Kegelschnitte im Allgemeinen, denn man hat hier mehrere transcendente Gleichungen mit mehreren Unbekannten. Es bleibt in diesem Falle nichts übrig als ein systematisches schnell zum Ziele führendes Tatonnement zu suchen.

Im Allgemeinen ist es wahrscheinlich, dafs wir es bei farbigen Sternen nicht mit Kegelschnitten zu thun haben, sondern mit anderen ähnlichen Bahnen, weil man der schnellen Bewegung wegen auf den Widerstand im Aether Rücksicht nehmen mufs. Auch kann sich ein Stern um einen anderen, mit diesem um einen dritten u. s. f. bewegen, wo wir alsdann eine Farbenperiode erhalten werden, welche wieder mehrere kleinere Perioden enthält.

Nach einer kurzen Ueberlegung sieht man ein, wie wichtig die eben eingeführte Anwendung der Doppler'schen Theorie ist; denn dieses Mittel wird zur Erweiterung der Astronomie eben erst da anwendbar, wo die übrigen aufhören es zu seyn. Es werden uns Gegenden des Himmels aufgeschlossen und unserem Wissen näher gebracht, von

deren Verhalten wir früher keine Ahnung haben konnten. Werfen wir einen Blick auf den Himmel, so sehen wir Dinge, die längst nicht mehr so sind, wie sie sich uns darstellen; wir nehmen nur Ungleichzeitiges wahr. Wird die Anwendung unserer Theorie durchgeführt seyn, so ist uns erst damit die wahre Anordnung der im Weltraume vertheilten Körper gegeben.

Zum Schlusse fühle ich mich noch verpflichtet dem Director des k. k. physikalischen Institutes, Hrn. Regierungsrath Ritter von Ettingshausen, hier meinen Dank für die Unterstützung bei dieser Arbeit auszusprechen.

V. *Notiz über die Existenz der Kresoxacetsäure; von W. Heintz.*

In meinem Aufsatze »über zwei neue Reihen organischer Säuren«[1]) habe ich Seite 492 erwähnt, dafs ich bei Untersuchung der durch Einwirkung der Natriumphenylats auf Monochloressigsäure entstehenden krystallisirbaren Säure anfänglich ein Gemisch von zwei Säuren, der Phenoxacetsäure und der Benzoxacetsäure, unter Händen zu haben der Meinung war. Der weitere Verlauf der Untersuchung hatte jedoch gelehrt, dafs die Erscheinung, auf welche ich diese Ansicht gestützt hatte, auf andere Weise erklärt werden mufs. Dennoch behauptete ich die Existenz einer zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff mehr als die Phenoxacetsäure enthaltenden und ihr homologen Säure.

Es ist mir jetzt gelungen diese Behauptung zu bestätigen, indem ich aus dem Phenylalkohol, der zu den früher beschriebenen Versuch verwendet und nur mit Wasser ausgewaschen worden war, also noch von dem Natronsalze der neuen Säure enthalten konnte, eine freilich nur geringe

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 301 u. S. 470.

Menge eines nach der Formel $C^{18}H^{9}CuO^{6}$ zusammengesetzten Salzes auszuscheiden vermochte. Die darin enthaltene Säure ziehe ich aber jetzt vor, Kresoxacetsäure zu nennen, weil der Alkohol, aus dem sie entstanden seyn mufs, entschieden Kresylalkohol war, von dem noch nicht vollkommen ausgemacht ist, ob er mit dem aus dem Benzoylwasserstoff durch alkoholische Kalihydratlösung entstehenden Benzalkohol identisch ist.

Die Versuche, welche mich zur Entdeckung der Kresoxacetsäure geführt haben, geschahen in folgender Weise:

Der Phenylalkohol, welcher bei der erwähnten Arbeit nach dem vielfältigen Schütteln mit Wasser rückständig geblieben war, wurde der Destillation unterworfen in einer Weise, dafs die Temperatur der kochenden Flüssigkeit selbst gegen Ende der Destillation den Kochpunkt des Phenylalkohols nicht wesentlich überschreiten konnte. Der noch etwas von diesem Alkohol enthaltende Rückstand wurde darauf im Wasserbade verdunstet und nachdem der Geruch nach Phenylalkohol verschwunden war, mit heifsem Wasser behandelt. Dabei schied sich eine schwarze theerartige Masse aus, die von der Lösung geschieden wurde. Diese Lösung wurde mit Salzsäure ganz schwach sauer gemacht, der entstandene geringe Niederschlag durch Filtration getrennt, und die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Ammoniak zur Trockne gebracht. Den Rückstand löste ich in kaltem Wasser, verdunstete ihn nochmals bis zu einem geringen Volum, und versetzte ihn noch heifs mit Chlorwasserstoffsäure. Der erhaltene ölartige Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt, und mit Wasser so lange ausgekocht, als beim Erkalten der Lösung sich Krystalle von Phenoxacetsäure neben einem ölartigen Körper ausschieden. Der Rückstand, welcher hierbei blieb, wurde besonders untersucht. Die Lösungen, welche Krystalle abgesetzt hatten, wurden gemischt und durch Abdampfen in der Weise, wie es in dem oben citirten Aufsatz beschrieben ist, die Krystallisation der Phenoxacetsäure eingeleitet.

Die so gewonnene Säure übersättigte ich schwach mit

kohlensaurem Natron, dampfte sie ein, und zog den Rückstand mit absolutem Alkohol kochend aus. Die kochende Lösung setzte beim Erkalten reichlich phenoxacetsaures Natron ab. Durch Verdunsten erhielt ich noch mehr von diesen Krystallen. Zuletzt blieb aber in der alkoholischen Mutterlauge ein Salz, das selbst aus sehr wenig absoluten Alkohols nicht mehr krystallisiren wollte, und aus dieser Alkohollösung durch Aether nicht in Form von langen, dünnen Nadeln, sondern von einer gallertartigen Masse gefällt wurde.

Nach Verdunstung des Alkohols löste ich dieses Salz in Wasser und fällte die Lösung durch Salzsäure. Der Niederschlag wurde gewaschen, gepreſst, und in Wasser gebracht, dem tropfenweise Ammoniak zugesetzt wurde. Die Lösung war so lange gelb, bis überschüssiges Ammoniak vorhanden war, dann nahm sie eine sehr schön, tief rothe, der der Murexidlösung ähnliche Farbe an. Die neutral gemachte Lösung ward dann mit Kupferchlorid gefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Kupfersalz besafs eine mehr ins grüne ziehende Farbe, als das phenoxacetsaure Kupferoxyd, war ihm aber im Uebrigen äufserst ähnlich.

0,1996 Grm. dieses Salzes verloren beim Trocknen bei 110° — 120° 0,017 Grm. an Gewicht. Das Salz enthält also 8,52 Proc. Wasser.

0,1779 Grm. lieferten 0,3552 Grm. Kohlensäure 0,0737 Grm. Wasser und 0,0358 Grm. Kupferoxyd entsprechend 0,09687 Grm. oder 54,45 Proc. Kohlenstoff, 0,00819 Grm. oder 4,60 Proc. Wasserstoff und 20,12 Proc. Kupferoxyd.

Hiernach ist die Zusammensetzung desselben folgende:

	gefunden:	berechnet:	
Kohlenstoff	54,45	54,90	18 C
Wasserstoff	4,60	4,58	9 H
Sauerstoff	20,83	20,34	5 O
Kupferoxyd	20,12	20,18	1 CuO
	100.	100.	

Das krystallisirte Salz besteht aus $C^{18}H^{9}CuO^{6}+2HO$. Denn ein Salz von dieser Zusammensetzung mufs der Theorie nach 8,38 Proc. Wasser enthalten. Gefunden sind 8,52 Proc.

Hiernach ist nicht mehr zu bezweifeln, dafs das leicht in Alkohol lösliche Natronsalz, aus welchem dieses Kupfersalz dargestellt worden war, kresoxacetsaures Natron war. Meine frühere Angabe, es müsse aus dem Kresylalkohol ebenfalls eine Oxacetsäure erzeugt werden können, deren Formel $C^{18}H^{10}O^{6}$ ist, hat daher der Versuch vollkommen bestätigt. Leider stand mir nur so viel Substanz zur Verfügung, um die vorstehend beschriebenen Versuche auszuführen. Ich überlasse es anderen, die im Besitz von reinem Kresylalkohol sind, diese Säure einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

VI. *Nachträgliche Bemerkungen zu dem Aufsatz „freiwillige Zersetzung des Alloxan“* [1]; *von W. Heintz.*

Leider ist mir erst etwa acht Tage nach Absendung des Correcturbogens der in der Ueberschrift genannten Arbeit vergönnt gewesen den Aufsatz von Dr. G. v. Rath [2]), betitelt »krystallographische Beiträge« zu lesen, in welchem sich eine von Baumert ausgeführte Untersuchung von freiwillig zersetztem Alloxan beschrieben findet.

Nach dieser Untersuchung ist darin Alloxantin und Parabansäure enthalten. Ich zweifle keinen Augenblick, dafs in der von Baumert untersuchten Substanz diese Körper wirklich vorhanden waren. Diesem lagen aber die Producte der beginnenden Zersetzung des Alloxans vor, während ich

1) Diese Ann. Bd. 111, S. 436.
2) Diese Ann. Bd. 110, S. 94*.

die eines weit spätern Stadiums derselben untersucht habe. Es ist daher nicht zu verwundern, dafs ich Alloxan und Alloxantin nicht mehr zu finden im Stande war. Man könnte aber in Zweifel seyn, ob das von mir darin gefundene oxalursaure Ammoniak, ob der Harnstoff und die Oxalsäure darin präexistirt haben oder erst durch die Einwirkung der angewendeten Reagentien auf die nach Baumert's Versuchen in dem zersetzten Alloxan enthaltene Parabansäure gebildet worden seyen.

In der That ist die Möglichkeit hiervon nicht abzuleugnen. Denn ich hatte zur Abscheidung der Oxalsäure aus der Flüssigkeit Kalihydrat in geringem Ueberschufs angewendet. Freilich war hiebei, was in der oben citirten Arbeit zu erwähnen versäumt worden ist, sorgfältig jede Erwärmung vermieden und die Abscheidung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure so sehr als möglich beschleunigt worden, um eine Zersetzung durch den Einflufs des Kalks zu verhindern. Allein es war dabei Ammoniak frei geworden, welches nun beim Eindampfen etwa vorhandene Parabansäure in die nachher gefundene Oxalursäure umwandeln konnte. Ja selbst die blofse Sättigung mit Kalk konnte diese Umwandlung wirklich bedingen.

Hierdurch würde sich denn erklären lassen, weshalb ich bei meinen Versuchen keine Parabansäure und statt ihrer Oxalursäure gefunden habe. Die Bildung von Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak kann aber nicht auf ähnliche Weise erklärt werden, wie ich in dem Folgenden darzuthun suchen werde.

Wenn auch schon seit der Entdeckung der Parabansäure durch Liebig und Wöhler bekannt ist, dafs diese Säure unter dem Einflufs von Basen in Oxalursäure übergeht, und man auch schon seit langer Zeit weifs, dafs die freie Oxalursäure durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt, so habe ich doch nur bei Strecker[1]) die Angabe finden können, dafs diese Säure auch nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak diese Zersetzung erleidet.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 52*.

Diefs ist wirklich der Fall. Erwärmt man nämlich Parabansäure mit kohlensaurem Kalk gelinde bis zur Sättigung, filtrirt, und fügt zu dem nur oxalursauren Kalk enthaltenden Filtrat Ammoniak, so wird aus der klaren Flüssigkeit durch Kochen schnell eine reichliche Menge oxalsauren Kalks gefällt. Dasselbe geschieht, freilich aufserordentlich viel langsamer, wenn man die Flüssigkeit im neutralen Zustande kocht. Neben Oxalsäure bildet sich hiebei natürlich Harnstoff.

Dafs unter diesen Umständen die Oxalursäure die erwähnte Zersetzung erleidet, hat nichts Auffallendes, ja man konnte sie voraussehen, wenn man sie mit Laurent und Gerhardt der Oxaminsäure analog betrachtet, nach welcher Ansicht sie sich zum Harnstoff so verhält, wie die Oxaminsäure zum Ammoniak.

Hiernach könnte es nun scheinen, als wenn wirklich die von mir in der zersetzten Alloxanmasse gefundenen Körper, Oxalursäure, Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak, da sie so leicht und durch Operationsweisen, welche ich bei meiner Untersuchung angewendet habe, aus Parabansäure entstehen, erst durch die Arbeit selbst aus dieser Säure erzeugt worden wären. Dessenungeachtet läfst sich aus der frühern Untersuchung selbst mit Sicherheit ableiten, dafs Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak schon darin präexistirten.

Oxalsäure und Ammoniak hatte ich nämlich bei Probeversuchen in Lösungen der Substanz gefunden, die gar nicht erhitzt worden waren Weder Parabansäure noch Alloxantin geben in kalter Lösung mit kalter Kalilösung versetzt Anlafs zur Bildung ammoniakalischer Dämpfe. Diese entstanden aber reichlich, als etwas der zersetzten Alloxanmasse damit übergossen wurde. Ferner: die kalte Lösung derselben gab mit Chlorcalciumlösung versetzt sofort einen starken, in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag, eine Reaction, die weder Alloxantin, noch Parabansäure zeigen, wenn sie von Oxalsäure frei sind.

Dafs in der That Oxalsäure und Ammoniak in der von mir untersuchten Alloxanmasse schon präexistirten, wird

auch dadurch bewiesen, dafs sofort, als die verdünnte Lösung des zersetzten Alloxans in Wasser in der Kälte mit Kalihydrat versetzt wurde, eine sehr beträchtliche Menge oxalsauren Kalks niederfiel. Wäre in derselben keine Oxalsäure, sondern nur Parabansäure vorhanden gewesen, so mufste diese Säure selbst in der heifs dargestellten Lösung, weil sie sauer war, noch unverändert vorhanden seyn. Als nach dem Erkalten die verdünnte Lösung mit Kalkhydrat gesättigt wurde, konnte sich nur in vielem Wasser löslicher neutraler oxalursaurer Kalk bilden, nicht aber oxalsaurer Kalk. Erst im Kochen hätte die Zersetzung jenes und die Abscheidung dieses Salzes eintreten können. Ebenso hätte hierbei nicht Ammoniak frei werden können, wenn diese Substanz nicht schon in der zersetzten Alloxanmasse vorhanden gewesen wäre. Denn die Parabansäure konnte unter dem Einflufs des Kalks zunächst nur in Oxalursäure übergehen und der oxalursaure Kalk durch Erhitzen in Oxalsäure und Harnstoff. Ammoniak konnte sich nur durch langsame Zersetzung aus diesem bilden. Die Menge desselben in der mit Kalk gesättigten Flüssigkeit war aber so grofs, dafs nach Abscheidung des überschüssig zu der Lösung des zersetzten Alloxans hinzugesetzten Kalks durch Kohlensäure nicht nur die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ganz frei von Kalk war, sondern auch reichlich freies oder kohlensaures Ammoniak enthielt.

Hieraus ergiebt sich nun auch der Beweis, dafs der gefundene Harnstoff in der zersetzten Alloxanmasse präexistirt haben mufs. Beim Erhitzen der ammoniakalischen, von Kalk freien Flüssigkeit, die nun oxalursaures Ammoniak aber keine Oxalsäure mehr enthalten mufste, wenn Parabansäure vorhanden gewesen war, konnte nun freilich aus jener Säure Oxalsäure und Harnstoff entstehen, und daher könnte der Harnstoff stammen, welchen ich darin wirklich fand. Allein dann hätte in dieser Flüssigkeit eine der Menge des Harnstoffs entsprechende Menge Oxalsäure gewesen seyn müssen. Es wurde darin aber zwar eine sehr grofse Menge Harnstoff, aber kein oxalsaures Ammoniak oder oxalsaurer

Harnstoff, bemerkt. Wäre der gefundene Harnstoff erst in dieser Weise gebildet worden, so wäre es unmöglich gewesen, die gleichzeitig gebildete grofse Menge Oxalsäure zu übersehen.

Hiernach scheint es zweifelhaft, ob die Oxalursäure bei meinen Versuchen aus der untersuchten Substanz durch die Operationen erst gebildet worden ist, oder ob sie darin schon präexistirte. Ich glaube mich für Letzteres entscheiden zu dürfen.

Aus der Anwesenheit so grofser Mengen von Ammoniak und Harnstoff, wie ich gefunden habe, so wie aus der Abwesenheit von Alloxan und Alloxantin folgt, dafs die Zersetzung entschieden weiter vorgeschritten war, als in der von Baumert untersuchten Substanz. Denn ich glaube nicht, dafs man annehmen darf, die Zersetzung des Alloxan habe in Baumert's Falle einen ganz anderen Gang genommen, als in dem meinigen. Der einzige Umstand, der auf eine Verschiedenheit desselben hindeuten könnte, wäre, dafs in jenem Falle eine Explosion auf die Zersetzung aufmerksam machte, in diesem dagegen eine solche nicht stattfand. Jene Explosion war aber sicherlich nur durch den zufälligen Umstand veranlafst, dafs das Gefäfs, in welchem das sich unter Kohlensäureentwickelung zersetzende Alloxan aufbewahrt wurde, lange Zeit nicht geöffnet und vollkommen luftdicht verschlossen war.

Wenn nun nach Baumert's Untersuchung das Alloxan zunächst in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure zerfällt, schliefslich aber nach meinen Untersuchungen sehr viel Oxalsäure und Harnstoff in der zersetzten Alloxanmasse enthalten ist, so darf man wohl kaum zweifeln, dafs, ehe diese Körper entstehen, Oxalursäure gebildet wird, die so leicht durch blofse Wasseraufnahme aus der Parabansäure erzeugt wird, und die ebenso leicht in Oxalsäure und Harnstoff übergeht. Das Ammoniak wäre dann erst ein weiteres Zersetzungsproduct des Harnstoffs.

Demnach denke ich mir den Vorgang bei der freiwilligen Zersetzung des Alloxan wie folgt. Zuerst findet die

Umsetzung des krystallisirten Alloxan in Kohlensäure, Alloxantin und Parabansäure statt, wie sie Baumert angegeben hat. Diese Säure und ein Theil des Alloxantins sind in dem Krystallwasser des Alloxans aufgelöst. In dieser Lösung nimmt das Alloxantin wieder langsam Sauerstoff aus der Luft auf, wodurch wieder Alloxan gebildet wird, das von Neuem die erst erwähnte Zersetzung erleidet, welcher Proceſs so lange sich fortsetzt, bis alles Alloxan und Alloxantin in Parabansäure und Kohlensäure umgewandelt ist. Die Parabansäure nimmt in der Kälte als freie Säure äuſserst langsam Wasser auf und geht in Oxalursäure über, die in diesem Zustande eben so langsam in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt, welcher letztere seinerseits in kohlensaures Ammoniak übergeht.

Um mich zu überzeugen, daſs meine Angaben, aber eben so auch die von Baumert richtig sind, dazu schien mir eine Untersuchung des von mir selbst dargestellten zersetzten Alloxan dienen zu können, dessen ich in meiner früheren Abhandlung erwähnt und von dem ich angegeben habe, daſs es noch unzersetztes Alloxan enthielt.

Diese Substanz war nicht feucht. Der Umstand, daſs durch einen Zufall das Glas, in welchem ich es früher aufbewahrt hatte, ein Loch bekommen hatte, wodurch das bei der Zersetzung des Alloxan frei gewordene Krystallwasser Gelegenheit bekam, zu verdunsten, war Ursache davon. Weitere Folge dieser Entfernung des Wassers war auch wohl, daſs die Masse in ihrer Zersetzung gehemmt worden war.

Eine Probe dieser Substanz entwickelte, als sie mit Wasser zerrieben und mit Kalihydrat versetzt worden war, sehr reichlich Ammoniak. Der Rest derselben wurde mit wenig Wasser fein gerieben und auf ein Filtrum gebracht. Der mit wenig Wasser gewaschene Rückstand auf dem Filtrum bestand im wesentlichen aus Alloxantin. Durch einmalige Umkrystallisation wurde es vollkommen rein erhalten. Die Krystalle zeigten alle charakteristischen Reactionen dieses Körpers.

Eine Probe der von diesen Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit gab mit Chlorcalciumlösung versetzt sofort einen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak sich vermehrte. Als die filtrirte Flüssigkeit gekocht wurde, schied sich noch eine weitere Quantität oxalsauren Kalks aus, welche Reaction auf die Gegenwart der Oxalursäure in der Flüssigkeit hinweist. Es darf aber daraus nicht auf die Gegenwart der Oxalursäure in der zersetzten Alloxanmasse selbst geschlossen werden, da diese Säure bei dem Versuch erst aus Parabansäure gebildet worden seyn konnte.

Bei der Verdunstung des Filtrats unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure schieden sich deutliche, in kaltem Wasser lösliche Krystalle aus, die Parabansäure und Oxalsäure enthielten. Denn eine kalt bereitete wässerige Lösung einer Probe der von der Mutterlauge getrennten, mit wenig kalten Wassers gewaschenen und zwischen Fliefspapier gepreſsten Krystalle, gab auf Zusatz von Chlorcalciumlösung zwar schon unmittelbar einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk; als aber auf Zusatz von etwas Ammoniak die Flüssigkeit filtrirt und dann gekocht ward, so wurde ein neuer Niederschlag dieses Salzes gebildet.

Diese Eigenschaft der Krystalle deutet auf die Gegenwart von Parabansäure oder von Oxalursäure hin. Da die untersuchten Krystalle aber leicht löslich waren, so konnte wenigstens freie Oxalursäure nicht vorhanden seyn, die bekanntlich äufserst schwer löslich ist. Auch aus oxalursaurem Ammoniak konnten sie nicht bestehen. Denn dieses Salz krystallisirt in wenig ausgebildeten Nadeln oder Blättchen.

Nachdem durch allmähliches Verdunsten unter der Luftpumpe möglichst viel dieser Krystalle gesammelt worden war, wurden sie noch einmal in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung nochmals unter der Luftpumpe der Verdunstung überlassen, um dadurch entweder die Parabansäure oder die oxalsaure Verbindung rein zu erhalten. Beim Verdunsten unter der Luftpumpe schieden sich nun flache nadelförmige Krystalle aus, die ich anfänglich für oxalursaures Ammoniak hielt. Allein sie enthielten keine Spur Am-

moniak, besafsen aber die Reactionen der Parabansäure. Auch nahmen sie bei nochmaliger Umkrystallisation, wobei sich nun gröfsere Krystalle bildeten, ganz die Form der Parabansäure an.

Die von der Parabansäure möglichst geschiedene Mutterlauge hinterliefs beim Verdunsten unter der Luftpumpe eine dicke extractartige Masse, in der sich einige Krystalle fanden. Um darin den Harnstoff nachzuweisen, sättigte ich sie nach Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Kalk, ohne die Flüssigkeit zu erwärmen. Der überschüssige kohlensaure Kalk enthielt nun oxalsauren Kalk, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Verdunsten unter der Luftpumpe Krystalle von oxalursaurem Kalk ab, welche Verbindung wohl aus dem Rest der vorhandenen Parabansäure gebildet war. Die davon getrennte Flüssigkeit hinterliefs eine geringe Menge von Krystallen, die sich in wenig Wasser nicht lösten. Sie wurden dadurch geschieden, und die Lösung nochmals unter der Luftpumpe auf ein geringes Volum gebracht. Diese Flüssigkeit versetzte ich dann mit Salpetersäure, worauf nach einiger Zeit Krystalle enstanden, die nicht sicher als salpetersaurer Harnstoff erkannt werden konnten. Ich löste sie nochmals in Wasser, nachdem sie von der Salpetersäure abgepreſst waren, wobei eine geringe Menge eines pulverigen Körpers (wohl Oxalursäure) zurückblieb. Durch freiwillige Verdunstung dieser wässerigen Lösung entstanden aber auch nicht Krystalle, die man unmittelbar unter dem Mikroskop als salpetersauren Harnstoff erkannt hätte. Der salpetersaure Harnstoff hat aber die charakteristische Eigenschaft, dafs er durch Salpetersäure aus der wässerigen Lösung gefällt wird. Die concentrirte wässerige Lösung der erwähnten Krystalle gab in der That auf Zusatz dieser Säure sofort einen krystallinischen Niederschlag, und die nun gebildeten Krystalle besafsen vollkommen die Form des salpetersauren Harnstoffs.

Nach diesen Versuchen entstehen wirklich alle die Stoffe bei der freiwilligen Zersetzung des Alloxan, welche von

Baumert und von mir früher in den Producten derselben gefunden worden sind. Nur für das Vorhandenseyn der Oxalursäure fehlt noch der experimentelle Beweis. Indessen da diese Säure gewifs als Zwischenproduct bei dem Uebergang der Parabansäure in Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak gebildet wird, so darf man wohl kaum daran zweifeln, dafs auch sie unter günstigen Umständen in kleiner Menge in den Zersetzungsproducten des Alloxan wird gefunden werden können.

VII. *Darstellungsmethode des Glycolsäurehydrats; von W. Heintz.*

Von allen Bildungsweisen der Glycolsäure ist ohne Zweifel die aus der Monochloressigsäure diejenige, welche am Einfachsten grofse Mengen derselben zu erzeugen erlaubt. Bekanntlich wird diese Säure unter dem Einflufs der Alkalien in der Kochhitze in glycolsaures Alkali und in Chlormetall verwandelt. Hieraus kann man dann wohl mit Hülfe von Schwefelsäure und Alkohol das Alkali möglichst abscheiden, die Flüssigkeit aber nach Entfernung der etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure durch Barythydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd kochen und das gebildete glycolsaure Zinkoxyd durch Umkrystallisiren reinigen. Aus diesem kann dann durch Schwefelwasserstoffgas die Glycolsäure als Hydrat abgeschieden werden.

Diese Methode ist aber mit bedeutendem Verlust verbunden, weil das Chlorzink die Krystallisation des glycolsauren Zinkoxydes sehr beeinträchtigt. Man könnte diese Verbindung freilich zuvor durch Alkohol extrahiren. Allein dadurch würde der andere Fehler dieser Methode nur noch gröfser, nämlich der der Umständlichkeit und Kostspieligkeit.

Auf eine einfachere Methode der Gewinnung des Glycolsäurehydrats führte mich die Beobachtung, welcher ich schon in meinem früheren Aufsatze [1]) erwähnt habe, dafs das glycolsaure Kupferoxyd ein in Wasser schwer lösliches Salz ist. Da ich gerade Gelegenheit hatte eine gewisse Menge von glycolsaurem Natron, das noch mit viel Chlornatrium verunreinigt war, in reines Glycolsäurehydrat zu verwandeln, so versuchte ich diese Eigenschaft des Kupfersalzes dazu zu benutzen.

Zu dem Ende versetzte ich die ziemlich verdünnte heifse Lösung jenes Gemisches mit einer genügenden Menge einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Nach dem Erkalten setzten sich schon reichliche Mengen der Krystallchen des glycolsauren Kupferoxydes ab, welche durch Waschen mit Wasser vollkommen gereinigt werden konnten. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge und Erkaltenlassen der rückständigen Flüssigkeit konnten noch mehrmals Krystallisationen erhalten werden, die ebenfalls durch einfaches Auswaschen mit Wasser vollkommen rein wurden.

Das gewonnene Salz habe ich der Analyse unterworfen und folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2200 Grm. desselben verloren bei 135° C. nicht an Gewicht. Beim Glühen hinterblieben 0,0820 Grm. oder 37,27 Proc. Kupferoxyd.

II. Aus 0,2764 Grm. erhielt ich 0,2252 Grm. Kohlensäure, 0,0692 Grm. Wasser und 0,1029 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,06142 Grm. oder 22,22 Proc. Kohlenstoff, 0,00769 Grm. oder 2,78 Proc. Wasserstoff und 37,23 Proc. Kupferoxyd.

III. 0,2689 Grm. gaben 0,2200 Grm. Kohlensäure und 0,0695 Grm. Wasser. Das Kupferoxyd konnte nicht gewogen werden, da es zum Theil aus dem Schiffchen herausgeschleudert worden war. Das Salz enthielt also 0,0600 Grm. oder 22,31 Proc. Kohlenstoff und 0,00772 Grm. oder 2,87 Proc. Wasserstoff.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

1) Diese Annalen Bd. 111, S. 552.

	I.	II.	III.	Berechnet	
Kohlenstoff	—	22,22	22,31	22,49	4 C
Wasserstoff	—	2,78	2,87	2,81	3 H
Sauerstoff	—	37,77	—	37,49	5 O
Kupferoxyd	37,27	37,23	—	37,21	CuO
		100.		100.	

Das glycolsaure Kupferoxyd bildet sehr feine mikroskopische, blaue, oft ins Grüne ziehende, prismatische Krystalle, die oft keilförmig sind. Manche derselben erscheinen als schiefe rhombische Prismen. Allein mit Sicherheit konnte ihre Form nicht ausgemittelt werden. Trocknet man das Salz bei 100° oder selbst 135° C., so verliert es nicht oder nur etwa $\frac{1}{10}$ Procent an Gewicht. Dessen ungeachtet geht seine Farbe in eine schmutzig grüne über. Es scheint hiernach, als wenn eine kaum bestimmbare Menge hygroskopischer oder eingeschlossener Feuchtigkeit die Ursache dieser Farbenveränderung wäre. Vielleicht ist mit dem Fortgehen des eingeschlossenen Wassers eine feine Zerklüftung der Krystallchen verbunden, wodurch sich wohl die Erscheinung erklären lassen möchte.

Um nun aus dem glycolsauren Kupferoxyd das Hydrat der Säure darzustellen, bringt man die feinst zerriebenen Krystalle in viel Wasser. Die Menge des letzteren braucht aber nicht so grofs zu seyn, dafs das Salz in der Kochhitze vollkommen aufgelöst würde. Man kocht die Mischung und leitet nun Schwefelwasserstoff hindurch, ohne das Kochen zu unterbrechen. Ist diefs so lange geschehen, dafs man die Ueberzeugung gewonnen hat, dafs die ganze Menge des Salzes zersetzt ist, so filtrirt man und wäscht den Niederschlag von Schwefelkupfer aus. Hierbei geht meistens die Flüssigkeit bräunlich gefärbt durchs Filtrum. Um den Rest von Schwefelkupfer zu entfernen, dampft man dieselbe in der Kochhitze, während man fortdauernd einen langsamen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet, auf ein geringes Volum ein, und filtrirt noch einmal. Jetzt geht die Flüssigkeit farblos durchs Filtrum. Dampft man sie nun im Wasserbade ein, so bleibt ein ebenfalls farb-

loser Syrup zurück, der beim weiteren Verdunsten unter der Luftpumpe endlich zu einer weifsen krystallinischen Masse gesteht. Diefs ist das reine Glycolsäurehydrat.

VIII. *Krystallform nicht nothwendig eine Anzeige von bestimmter chemischer Zusammensetzung, oder Mögliche Veränderung der Constitution einer Mineralspecies unabhängig von den Erscheinungen der Isomorphie;*

von Josiah P. Cooke jun.,

Professor der Chemie und Mineralogie am *Harvard College* in den Vereinigten Staaten.

(Aus dem *Philosoph. Magazine*, Juni 1860, vom Hrn. Verfasser überbracht.)

In einer im September 1855 der *American Academy of Arts and Sciences* vorgelegten Abhandlung [1]) beschrieb ich zwei neue Verbindungen von Zink und Antimon, welche ich, wegen ihrer Analogie in der Zusammensetzung mit den metallischen Radicalen der organischen Chemie, ***stibiobisincyle*** und ***stibiotrisincyle*** nannte. Die Symbole dieser Verbindungen sind $SbZn_2$ und $SbZn_3$; sie sind ausgezeichnet durch die hohe Vollkommenheit ihrer Krystallformen, und die letztere ist überdiefs charakterisirt durch die sehr merkwürdige Eigenschaft, das Wasser bei 100° C. ganz rasch zu zersetzen. In derselben Abhandlung gab ich an, dafs man von beiden Verbindungen Krystalle erhalten könne, welche Zink und Antimon in sehr weit von dem Gesetz der bestimmten Proportionen abweichenden Verhältnissen enthalten, und ich ermittelte auch die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Krystalle und der des Menstruums,

1) *Transact. of the Americ. Acad. etc. New Ser. Vol. V, p.* 337.

in welchem sie sich gebildet hatten. In dem gegenwärtigen Aufsatz habe ich die Absicht, die Bedeutung dieser Thatsachen für die Idee der Mineralspecies zu betrachten, und einige Ansichten hinzustellen, die, hoffe ich, für die Bestimmung der wahren chemischen Formel mancher Mineralien und somit für die Vereinfachung der Mineralogie von Nutzen seyn werden. Um mich verständlich zu machen, wird es nöthig seyn, die erwähnten Thatsachen kurz zu recapituliren, dabei für das weitere Detail auf die ursprüngliche Abhandlung verweisend.

Die Krystalle vom Sb Zn_2, wie vom Sb Zn_3 können mit grofser Leichtigkeit erhalten werden. Es ist nur nöthig, die beiden Metalle in den Atomenverhältnissen zusammenzuschmelzen, und wenn sie vollkommen legirt sind, genau so wie beim Krystallisiren des Schwefels zu verfahren. Man läfst das Metall erkalten, bis sich auf der Oberfläche eine Kruste gebildet hat, stöfst diese durch und gieſst das im Innern flüssig gebliebene Metall aus. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man das Innere des Tiegels bekleidet mit herrlichen Metallkrystallen, die, wenn sie nicht durch Oxydation angelaufen sind, einen silberweifsen Glanz besitzen. Im Laufe meiner Versuche mit diesen Verbindungen wurden Krystallisationen hergestellt oder herzustellen gesucht, die in der Mischung, je nach Umständen, um ein halbes bis fünf Procent verschieden waren, von einer Legirung, die 95 Proc. Zink enthielt, bis zu einer mit 95 Proc. Antimon; allein *es wurden nur zwei Krystallformen erhalten*, nämlich von Sb Zn_2 und Sb Zn_3. Die Krystalle dieser Verbindungen gehören beide zum trimetrischen System, allein sie weichen von einander ab nicht nur in ihren krystallographischen Elementen, sondern auch in ihrem ganzen Habitus. Das Stibiotrizincyle krystallisirt in langen nadelförmigen Prismen, welche sich zu gröfseren Prismen zusammenhäufen, während das Stibiobizincyle in breiten Platten krystallisirt, welche sich mit einer octaëdrischen Fläche verzwillingen und eine sehr charakteristische Zellenstructur bilden. Dieser sehr auffallende Unterschied in dem Cha-

rakter der Krystalle erwies sich als ein wichtiger Umstand bei der Untersuchung, da er mich befähigte, die beiden Verbindungen mit Sicherheit zu unterscheiden, selbst wenn die Flächen der Krystalle so unvollkommen waren, dafs eine Messung der Winkel unmöglich war.

Das merkwürdigste Resultat der Untersuchung, das einzige, auf welches ich speciell die Aufmerksamkeit zu lenken wünsche, ist die Thatsache, dafs jede dieser beiden Krystallformen sich bei sehr grofser Verschiedenheit in der procentischen Zusammensetzung der Krystalle als constant erwies. Da diefs ein Punkt von grofser Wichtigkeit ist, so wird es nöthig seyn, mehr ins Detail zu gehen. Betrachten wir zunächst die Krystalle von $SbZn_3$. Die Krystalle dieser Verbindung werden in der gröfsten Vollkommenheit erhalten von einer Legirung, welche die beiden Metalle genau in dem von der Formel verlangten Verhältnisse enthalten, nämlich 42,8 Thl. Zink und 57,2 Thl. Antimon. Sie sind dann verhältnifsmäfsig grofs, gemeiniglich verwachsen, und haben, wie die drei Analysen in folgender Tafel zeigen, dieselbe Zusammensetzung wie die Legirung.

Zusammensetzung der Legirung nach Synthese		Zusammensetzung der Krystalle nach Analyse		
Zn	Sb	Zn	Sb	Summe
42,80	57,20	43,15	56,93	100,08
		43,06	56,50	99,56
		42,83	57,24	100,07.

Bei stufenweiser Vergröfserung des Zinkgehalts der Legirung bis 48,7 Proc. hatten die Krystalle fortwährend die Zusammensetzung der Legirung, und der einzige zu beobachtende Unterschied in ihrem Charakter, bestand darin, dafs sie kleiner und häufiger isolirt waren. Zwischen diesen Gränzen zeigte die ganze Masse der Legirung eine starke Tendenz zum Krystallisiren, und als man sie, beim Erkalten, aus einem Gefäfse in ein anderes gofs, konnte man sie bis zum letzten Tropfen krystallisirt erhalten. Bei Vermehrung des Zinkgehaltes der Legirung bis 50,7 Proc. fand sich der Zinkgehalt der Krystalle beständig geringer

als der der Legirung; allein eine weitere Beziehung zwischen beiden war nicht zu entdecken, ohne Zweifel wegen der unvermeidlichen Unregelmäfsigkeit in der Krystallisation der Legirungen, die mehr als 50 Procent Zink enthalten. Diese entsprang aus einer eigenthümlichen teigigen Beschaffenheit, welche die Masse beim Punkte des Krystallisirens annahm. Krystalle von bestimmter Zusammensetzung wurden jedoch von einer Legirung mit 60 Proc. Zink erhalten; sie enthielten 55 Proc. Darüber hinaus wurden die Krystalle immer weniger reichlich, und zuletzt verschwanden sie ganz, obwohl die Legirung mit 86 Proc. Zink noch eine strahlenförmige krystallinische Structur besafs; eine Spur dieses Gefüges konnte sogar noch in einer Legirung mit nur 4 Proc. Antimon entdeckt werden. Es war sehr interessant, dieses allmähliche Verschwinden der krystallinischen Structur zu verfolgen, da der Charakter des Phänomens ganz analog dem war, welches bei manchen krystallinischen Felsarten wahrgenommen wird.

Da die Krystallform des $SbZn_3$ bei so grofser Vermehrung des Zinkgehalts der Krystalle sich als constant erwies, so könnte man vermuthen, dafs, wenn man, von der Legirung mit 42,8 Proc. Zink ausgehend, den Antimongehalt erhöhte, Krystalle mit einem Ueberschufs von Antimon erhalten würden; allein diefs ist so wenig der Fall, dafs der geringste Ueberschufs von Antimon den Charakter der Krystallisation gänzlich ändert. Beim Krystallisiren einer Legirung mit 41,8 Proc. Zink war keine Spur von prismatischen Krystallen zu sehen; vielmehr fand sich statt derselben eine verworrene Masse dünner Metallschuppen, welche, wie bald gezeigt werden soll, unvollkommne Krystalle von $SbZn_2$ sind. Es erhellt somit, dafs, wiewohl sich vollkommen ausgebildete Krystalle von $SbZn_3$ mit einem Zinkgehalt von 55 Proc. (d. h. 12 Proc. über der typischen Zusammensetzung) erhalten lassen, man ihnen doch nicht den geringsten Ueberschufs von Antimon zu ertheilen vermag.

Gehen wir nun zu den Krystallen von $SbZn_2$ über. Um Krystalle von genau der typischen Zusammensetzung

Stibiotrizincyle.					Stibiobizincyle.				
Proc. Zusammensetzung der Legirungen. Synthese.		Proc. Zusammensetzung der Krystalle. Analyse.			Proc. Zusammensetzung der Legirungen. Synthese.		Proc. Zusammensetzung der Krystalle. Analyse.		
Zn	Sb	Zn	Sb	Summe	Zn	Sb	Zn	Sb	Summe
70,40	29,60	64,15	35,77	99,92	33,00	67,00	35,37	64,57	99,94
66,50	33,50	61,00	39,00	100,00 [1]	33,00	67,00	35,40	64,60	100,00 [2]
64,50	35,50	53,50	41,44	99,94	32,50	67,50	34,62	64,92	99,54
		55,49	44,42	99,91	32,50	67,50	34,61	65,39	100,00 [2]
60,60	39,40	55,00	45,09	100,09	31,50	68,50	33,95	66,09	100,04
58,60	41,40	50,39	49,29	99,68	29,50	70,50	33,62	66,38	100,00 [2]
56,60	43,40	49,92	50,05	99,97	29,50	70,50	33,62	66,38	100,00 [2]
54,70	45,30	48,26	51,42	99,68	27,50	72,50	33,85	65,81	99,66
52,70	47,30	47,47	52,53	100,00 [2]	26,50	73,50	32,08	67,60	99,68
					26,00	74,00	30,74	69,06	99,80
50,70	49,30	46,89	53,11	100,00 [2]	25,50	74,50	30,43	69,51	99,94
50,70	49,30	46,45	53,55	100,00 [2]	25,00	75,00	29,88	70,20	100,08
48,70	51,30	48,66	51,34	100,00 [2]	24,50	75,50	28,76	71,24	100,00
46,70	53,30	46,77	53,23	100,00 [2]	23,50	76,50	27,93	71,85	99,78
44,80	55,20	44,26	55,73	100,00 [2]	22,50	77,50	26,62	73,27	99,89
43,80	56,20	44,04	55,96	100,00 [2]	21,50	78,50	24,83	74,74	99,57
42,80	57,20	43,15	56,93	100,08	20,12	79,88	20,58	79,42	100,00
42,80	57,20	43,06	56,50	99,56					
42,80	57,20	42,83	57,24	100,07					

1) Bei dieser Analyse wurde nur das Antimon bestimmt.
2) Bei diesen Analysen wurde nur das Zink bestimmt.

Die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Krystalle von $SbZn_2$ und der der Legirung, aus der sie sich gebildet haben, ist in der erwähnten Abhandlung ausführlich erörtert. Es ist daselbst gezeigt, dafs sie eine sehr einfache Function ist der Masse des in der Legirung im Ueberschufs enthaltenen Metalles und der Kraft, welche die Vereinigung der Elemente in bestimmten Verhältnissen bedingt. Die ganze Ordnung der Erscheinungen scheint mir darauf hinzudeuten, dafs das überschüssige Metall in der Legirung eine Kraft besitze, die Wirkung der Kraft zu stören, welche, worin sie auch bestehen möge, die Elemente in bestimmten Verhältnissen zu vereinigen sucht. Zuvörderst ist in den Elementen eine starke Tendenz sich zu vereinigen und Krystalle von genau der typischen Zusammensetzung zu bilden, und zweitens wird diese Tendenz nur durch einen gewissen Ueberschufs eines der in den Legirungen enthaltenen Metalle überwältigt. Dann stören (*interfère*) ferner die Krystalle der einen Verbindung offenbar die der anderen. Dieſs hat sicherlich das Ansehen einer Kraft, die der Wirkung der anderen widerstreitet, — der Kraft der Masse (so zu sagen), welche die Wirkung der chemischen Kraft stört. Es ist jedoch für jetzt nicht meine Absicht, in eine Discussion über die Ursache dieser Veränderung einzugehen. Da überdiefs eine solche Discussion auf blofs hypothetischen Gründen beruht, so dürfen wir nicht erwarten, zu einem definitiven Schlufs zu gelangen. Die Thatsachen lassen sich verschiedenartig betrachten, je nach der Theorie, die man über jenen lang bestrittenen Gegenstand, die wesentliche Constitution der Masse, annehmen will. Alle theoretische Betrachtungen indefs bei Seite lassend, giebt es gewisse practische Bedeutungen der *beobachteten Thatsachen* für die Mineralogie, welche eine unmittelbare Anwendung gestatten.

Wir haben hier zwei schön krystallisirte Producte, so schön krystallisirt, wie irgend ein in der Natur vorkommendes, und dennoch weichen die verschiedenen Individuen der Krystalle so weit in der Zusammensetzung von einan-

der ab, dafs jede einzelne Analyse zu einem ganz fehlerhaften Schlufs rücksichtlich der allgemeinen Formel der Substanz führen würde. Hätte ein Chemiker zufällig blofs die aus einer 58,6 Proc. Zink enthaltenen Legirung entstandenen Krystalle analysirt, so würde er schliefsen, die Formel der Verbindung sey $SbZn_4$; und durch einen ähnlichen Zufall könnte er zu einer anderen, zwischen dieser und $SbZn_3$ liegenden Formel geführt werden. In der That wurde Rieffel durch Analyse einer Anzahl nadelförmiger Krystalle, die aus Legirungen von Kupfer und Zinn entstanden, zu mehren gerade so unwahrscheinlichen Formeln geführt; und bei meiner eigenen Untersuchung ergab sich die wirkliche Natur der Erscheinungen und die wahre Constitution der bestimmten Verbindungen erst, nachdem ich eine ganze Reihe von Krystallen untersucht hatte. Wenn nun so grofse Verschiedenheiten in der Zusammensetzung verträglich sind mit einer festen Krystallform dieser Ofenproducte, können nicht ähnliche Variationen auch bei den krystallisirten Mineralien der Natur vorkommen?

Es ist nicht nöthig eine ausgedehnte Untersuchung anzustellen, um diese Frage zu beantworten; denn die uns zu Gebote stehenden Materialien sind hinreichend, uns eine genügende Antwort zu geben.

Es giebt eine Verbindung von Antimon und Silber, genannt Discrasit, die an vielen Orten in trimetrischen, mit $SbZn_3$ homöomorphen Prismen krystallisirt vorkommt. Die Formel dieses Minerals ist daher wahrscheinlich $SbAg_3$, welche 71,5 Proc. Silber verlangen würde. Allein die Analysen schwankten zwischen 75,25 und 78 Proc., und eine gab sogar 85. Fernere Analysen sind erforderlich, um die Constitution dieses Minerals zu bestimmen, doch kann es nicht zweifelhaft seyn, dafs sie schwankt wie die des $SbZn_3$.

Silberglanz ist ein anderes sehr krystallinisches Mineral. Theoretisch sollte es 87,1 Proc. Silber und 12,9 Proc. Schwefel enthalten; allein in einer von Klaproth analysirten Handstufe war das Verhältnifs 85 : 15.

University o

Ferner gaben die Analysen des Pyrrhotin (Magnetkies) Resultate, welche vom 38,78 Proc. Schwefel und 60,52 Proc. Eisen (Varietät von Bodenmais) bis 43,63 Proc. Schwefel und 56,37 Proc. Eisen (Varietät von Barèges) gingen. Die Constitution dieses Minerals ist noch unsicher, allein wahrscheinlich ist seine wahre Formel FeS, welche 36,4 Proc. Schwefel und 63,6 Proc. Eisen erfordern würde.

Endlich gaben die Analysen des Antimonglanzes Resultate zwischen

Antimon	74,06	und	Antimon	73,5
Schwefel	25,94		Schwefel	26,5

Die wahre Formel dieses Minerals ist unzweifelhaft SbS_3, welche nur 72,88 Proc. Antimon verlangen würde.

Aehnliche Beispiele liefsen sich noch sehr viele aufstellen. Die eben genannten wurden aufs Gerathewohl aus Dana's System der Mineralogie genommen. Es sind alles Beispiele von binären Verbindungen, welche in der Natur fast chemisch rein vorkommen, so dafs die in Rede stehenden Phänomene nicht durch die der Isomorphie complicirt werden.

Gehen wir zu Mineralien von verwickelter Constitution über, so lassen sich auch bei diesen dieselben Erscheinungen nachweisen, obwohl nicht ganz so leicht, weil die Phänomene der Substitution von isomorphen Elementen hinzutreten. Es wird jedoch nicht nöthig seyn, Beispiele anzuführen, denn es ist eine allen Mineralogen wohl bekannte Thatsache, dafs, auch nach Abrechnung der Substitution isomorpher Elemente, die verschiedenen Analysen von Mineralien wie Glimmer, Hornblende, Granat und Turmalin sehr stark von einander abweichen, was sich durch keinen blofsen Fehler in der Analyse erklären läfst, sondern einer wirklichen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zugeschrieben werden mufs. Bei den Silicaten zeigt sich diese Verschiedenheit durch die Variation in dem, was man Sauerstoffverhältnisse nennt, und es ist allen Mineralogen wohl bekannt, dafs diese Variation bei manchen Species sehr grofs ist. Beim Glimmer z. B. sind blofs bei der moskowitischen Varietät folgende Verhältnisse zwischen dem Sauer-

Specifisches Gewicht von Krystallen, gebildet aus den Legirungen von Zink und Antimon.

Proc. Zusammensetzung der Legirungen.		Proc. Zusammensetzung der Krystalle.		Specif. Gewicht d. Krystalle nach Versuch.	Mittleres spec. Gewicht von Zink und Antimon.	Ausdehnung beim Krystallisiren.
Zn	Sb	Zn	Sb			
100,00				7,153	7,153	0,000
96,00 [1]	4,00			7,069	7,133	0,064
86,20 [1]	13,80			6,898	7,082	0,184
76,30 [1]	23,70			6,769	7,032	0,263
70,40	29,60	64,20	35,80	6,699	6,975	0,276
66,50	33,50	61,00	39,00	6,628	6,959	0,331
64,50	35,50	58,56	41,44	6,596	6,948	0,352
62,50	37,50	55,53	44,47	6,506	6,933	0,427
60,60	39,40	55,00	45,00	6,440	6,931	0,491
58,60	41,40	50,39	49,61	6,396	6,909	0,513
56,60	43,40	49,95	50,05	6,388	6,906	0,518
48,70	51,30	48,66	51,34	6,404	6,900	0,496
46,70	53,30	46,77	53,23	6,376	6,891	0,515
44,80	55,20	44,26	55,74	6,341	6,879	0,538
42,80 [2]	**57,20**	**43,09**	**56,91**	**6,327**	**6,874**	**0,547**
40,00 [1]	60,00			6,386	6,860	0,474
35,00 [1]	65,00			6,404	6,837	0,433
33,00	67,00	35,37	64,63	6,401	6,838	0,437
29,50 [3]	**70,50**	**33,62**	**66,38**	**6,384**	**6,830**	**0,446**
27,50 [3]	**72,50**	**33,85**	**66,15**	**6,383**	**6,831**	**0,448**
26,50	73,50	32,08	67,92	6,400	6,822	0,422
26,00	74,00	31,07	68,93	6,418	6,818	0,400
25,50	74,50	30,43	69,57	6,428	6,816	0,388
24,50	75,50	28,76	71,24	6,449	6,807	0,358
22,50	77,50	26,62	73,38	6,453	6,798	0,345
21,50	78,50	24,83	75,17	6,467	6,790	0,323
15,00 [1]	85,00			6,564	6,744	0,180
10,00 [1]	90,00			6,603	6,721	0,118
5,00 [1]	95,00			6,655	6,698	0,043
	100,00			6,677	6,677	0,000

Bei den Krystallen von $Sb\,Zn_3$ war der Punkt der typischen Zusammensetzung aufserdem in höchst entschiedener Weise durch eine sehr merkwürdige Eigenschaft bezeichnet. Wie schon angegeben, hat diese Verbindung die Eigenschaft, das Wasser bei 100° C. mit Schnelligkeit zu zer-

1) Legirungen, die nicht krystallisirten.

2) Punkt der typischen Zusammensetzung von $Sb\,Zn_3$.

3) Punkt der typischen Zusammensetzung von $Sb\,Zn_2$.

setzen; allein dieſs gilt nur für diejenigen Krystalle, welche annähernd die theoretische Zusammensetzung besitzen. Im Verlauf meiner Untersuchung bestimmte ich die Wasserstoffmenge, welche Legirungen von verschiedener Zusammensetzung innerhalb einer gegebenen Zeit entwickeln, dabei natürlich Sorge tragend, daſs die Umstände in allen Fällen gleich waren; ich fand, daſs bei der Legirung, die 43 Proc. Zink enthält (höchstens 2 Proc. mehr oder weniger) ein ungeheures Maximum stattfindet, indem diese Legirung über neun Mal so viel Gas lieferte als die von 50 Proc. obgleich die Krystalle der letzteren vollkommen so scharf waren als die der ersteren.

Aus den obigen Thatsachen geht hervor, daſs bei den beiden Verbindungen von Zink und Antimon die der theoretischen Zusammensetzung entsprechenden Punkte auch Punkte des Maximums und Minimums verschiedener Eigenschaften sind. Nun hege ich keinen Zweifel, daſs diese Thatsache sich auch im Mineralreiche bewähre. Bei einem Minerale wie Turmalin oder Glimmer z. B. wird wahrscheinlich das Individuum, welches genau die theoretische Zusammensetzung hat, entdeckt werden, wenn man eine groſse Anzahl von Individuen untersucht und deren physikalische Eigenschaften discutirt. Alle physikalischen Eigenschaften können hier von Werthe seyn: Glanz, Härte, spec. Gewicht, spec. Wärme u. s. w., und keine mechanischen Regeln dürfen bei Seite gesetzt werden. Vieles hängt von der Besonnenheit des Beobachters ab und in allen Fällen müssen solche Eigenschaften ausgewählt werden, die als am besten zu den Umständen des Falls geeignet sind. Beim Vergleiche verschiedener Krystalle desselben Minerals ist es offenbar wichtig solche auszuwählen, welche sich in einem verschiedenen Muttergestein gebildet haben; denn nur bei solchen, darf man erwarten, groſse Verschiedenheiten in der Zusammensetzung anzutreffen. Es ist auch klar, daſs die Phänomene complicirt werden, wenn eine Substitution isomorpher Substanzen stattgefunden hat, und um den Effect solcher Substitution auf die physikalischen Eigenschaften zu ermitteln,

wird es nöthig seyn, Exemplare von möglichst gleichförmiger Constitution auszuwählen.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes noch eine andere Betrachtung. Das hier besprochene Princip mufs unseren Begriff von Mineralspecies wesentlich modificiren. Die Idee einer Mineralspecies hat bisher hauptsächlich zwei Kennzeichen eingeschlossen, nämlich eine bestimmte Krystallform und eine constante allgemeine Formel; und jede wesentliche Veränderung eines dieser Kennzeichen wurde als aequivalent einer Species-Veränderung betrachtet. Rutil und Anatas werden, weil ihre Krystallformen etwas verschieden sind, als zwei verschiedene Species betrachtet, ungeachtet beide identisch dieselbe Zusammensetzung haben. Magnetit und Franklinit dagegen, obwohl sie dieselbe Form haben, werden als verschiedene Species betrachtet, weil sie etwas verschieden zusammengesetzt sind. Freilich kann die wirkliche Zusammensetzung eines Minerals durch die Substitution isomorpher Elemente sehr stark variiren, und dennoch, wenn nur die allgemeine Formel constant bleibt, ändert sich die Species nicht. Allein die Ausdehnung, bis zu welcher eine solche Substitution schreiten kann, ohne die Species zu verändern, ist unter den Mineralogen nicht so gut festgestellt als zu wünschen wäre, und dieselbe Regel wird nicht auf alle Species angewandt. Der Unterschied zwischen den *Varietäten* des Granats z. B. ist eben so grofs als der zwischen den *Species* Magnetit und Franklinit. Dieses unbestimmt lassend, kommen jedoch alle Mineralogen darin überein, dafs eine *wesentliche Aenderung* in der *allgemeinen Formel* unverträglich sey mit der Idee von *derselben Species*. Das Resultat meiner Untersuchung ist jedoch zu zeigen, dafs die allgemeine Formel einer Mineralspecies ebenfalls variiren kann, oder vielmehr, dafs die *allgemeine Formel* nicht nothwendig die wirkliche Formel einer Species ist, sondern nur die *typische Formel* der Species, gegen welche das Mineral anstrebt, und die es unzweifelhaft erreichen würde, wenn es mehrmals umkrystallisirt werden könnte.

Nach dieser Ansicht repräsentirt die allgemeine Formel nicht die *wirkliche Constitution* des Minerals, sondern nur eine gewisse *typische Zusammensetzung*, welche vielleicht niemals in einem wirklichen Individuum realisirt wird. Die von Mitscherlich entdeckte Thatsache, dafs die Zusammensetzung einer Mineralspecies durch Substitution isomorpher Substanzen modificirt werden kann, ist längst als Princip in der Mineralogie anerkannt. Gegenwärtig müssen wir, glaube ich, unsere Idee von Mineralspecies weiter ausdehnen und annehmen, dafs die Zusammensetzung derselben modificirt werden könne durch eine wirkliche Veränderung der Verhältnisse seiner Bestandtheile. Somit werden wir in der Mineralogie, wie in anderen Wissenschaften zur Anerkennung der Richtigkeit des Satzes geführt, den jeder Fortschritt in wahrer Kenntnifs zu bestätigen scheint: *Natura non facit saltus.*

Während die Resultate meiner Untersuchungen somit dazu dienen, die Idee von Mineralspecies weniger bestimmt als zuvor zu machen, kann ich nur hoffen, dafs sie zuletzt dazu beitragen werden, den ganzen Gegenstand der Mineralogie zu vereinfachen; denn wir dürfen nicht blofs erwarten, die Anzahl der Mineralspecies zu verringern, sondern auch, durch Vereinfachung der allgemeinen Formeln für die übrigbleibenden, das Ganze mit gröfserer Genauigkeit als jetzt möglich ist zu klassificiren. Die Ausführung dieses erfordert jedoch eine sorgfältige Revision des ganzen Materials der Mineralogie nach den oben gegebenen Principien, und das ist eine Arbeit, deren Ausdehnung nur Diejenigen beurtheilen können, welche mit den Methoden der physikalischen Untersuchung vertraut sind. Die Arbeit kann nicht das Werk *einer* Person seyn, und meine Hauptabsicht bei diesem Aufsatz ist daher, die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf die Wichtigkeit des Gegenstandes hinzulenken.

Ich habe es in diesem Aufsatz nicht für nöthig erachtet, bei der offenbaren Verschiedenheit der hier besprochenen Erscheinungen von denen der Isomorphie zu ver-

zu erhalten, erwies es sich als nothwendig eine Legirung von mindestens nicht mehr als 31,5 Proc. Zink krystallisiren zu lassen. Bei diesem Punkt wurden zusammengesetzte Krystalle erhalten, die den grofsen Krystallen von $Sb\,Zn_3$ entsprachen, und dasselbe galt von Legirungen bis herab zu 27 Proc. Zink. Zwischen diesen beiden Gränzen (nämlich Legirungen mit 31,5 und mit 27 Proc. Zink) hatten die gebildeten Krystalle die theoretische Zusammensetzung $Sb\,Zn_2$, anzeigend natürlich eine Tendenz gegen diesen Punkt; allein bei Vermehrung oder Verminderung des Zinkgehaltes der Legirung über diese Gränzen hinaus, begann die Zusammensetzung der Krystalle sogleich sich zu verändern in derselben Richtung wie die der Legirung. Die Krystalle von $Sb\,Zn_2$ mit einem Ueberschufs von Zink sind kleiner und häufiger isolirt als die, welche genau die theoretische Zusammensetzung haben. Aehnliches gilt, wie man sich erinnern wird, von den Krystallen des $Sb\,Zn_3$.

Bei der Legirung mit 33 Proc. Zink beginnen die Krystalle von der Zusammensetzung $Sb\,Zn_2$ zu verschwinden und statt deren erscheinen dünne Metallschuppen, welche offenbar unvollkommne Krystalle von derselben Form sind. Diefs ergab sich nicht blofs aus dem offenbaren, an verschiedenen Exemplaren bemerkten Continuitätsgesetz (die vollkommnen Krystalle gingen allmählich in die Schuppen über), sondern auch aus der eigenthümlichen Art von Verwachsung, welche bei den Schuppen dieselbe war wie bei den grofsen Krystallen, und die schon erwähnte eigenthümliche Art von zelliger Structur bildete. Ueberdiefs ergab sich der Winkel zwischen zwei so vereinten Schuppen als gleich dem Winkel an der Base der grofsen Krystalle, wenigstens so nahe als es gemessen werden konnte. Diese Schuppen zeigten sich bis zur Legirung mit 41,3 Proc. Zink, indefs immer weniger reichlich, und weniger deutlich. Es wurden mehre Proben analysirt, allein es war keine Regelmäfsigkeit in ihrer Zusammensetzung zu entdecken, ausgenommen, dafs sie alle viel mehr Zink enthielten als die Legirungen, aus denen sie sich gebildet hatten.

Krystalle von $SbZn_2$, die einen Ueberschufs von Antimon enthielten, wurden leicht aus Legirungen mit weniger als 27 Proc. Zink erhalten. Sie wurden immer unvollkommner, so wie der Ueberschufs an Antimon zunahm, und sie verschwanden endlich ganz in den Legirungen unter 20 Proc. Zink. Es ist also klar, dafs vollkommne Krystalle von der Zusammensetzung $SbZn_2$ bei einem grofsen Ueberschufs sowohl von Zink als von Antimon über die theoretische Zusmmensetzung erhalten werden können. Es ist auch klar, dafs von den beiden Verbindungen $SbZn_2$ die stabilste ist, erstlich weil sie sich mit Ausschufs von $SbZn_3$ aus allen Legirungen bildet, die weniger Zink enthalten als die typische Zusammensetzung der letzten Verbindung erfordert; und zweitens weil die Krystalle die typische Zusammensetzung behalten bei einer sehr grofsen Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Legirung (nämlich zwischen 31,5 und 27 Proc.).

Vollends erläutert werden die obigen Thatsachen durch die folgende Tafel, welche die Resultate einer grofsen Zahl Analysen von Krystallen beider Verbindungen, gebildet aus Legirungen mit verschiedenem Gehalt an beiden Metallen, enthält.

Stibiotrizincyle.					Stibiobizincyle.				
Proc. Zusammensetzung der Legirungen. Synthese.		Proc. Zusammensetzung der Krystalle. Analyse.			Proc. Zusammensetzung der Legirungen. Synthese.		Proc. Zusammensetzung der Krystalle. Analyse.		
Zn	Sb	Zn	Sb	Summe	Zn	Sb	Zn	Sb	Summe
70,40	29,60	64,15	35,77	99,92	33,00	67,00	35,37	64,57	99,94
66,50	33,50	61,00	39,00	100,00 [1]	33,00	67,00	35,40	64,60	100,00 [2]
64,50	35,50	53,50	41,44	99,94	32,50	67,50	34,62	64,92	99,54
		55,49	44,42	99,91	32,50	67,50	34,61	65,39	100,00 [2]
60,60	39,40	55,00	45,09	100,09	31,50	68,50	33,95	66,09	100,04
58,60	41,40	50,39	49,29	99,68	29,50	70,50	33,62	66,38	100,00 [2]
56,60	43,40	49,92	50,05	99,97	29,50	70,50	33,62	66,38	100,00 [2]
54,70	45,30	48,26	51,42	99,68	27,50	72,50	33,85	65,81	99,66
52,70	47,30	47,47	52,53	100,00 [2]	26,50	73,50	32,08	67,60	99,68
					26,00	74,00	30,74	69,06	99,80
50,70	49,30	46,89	53,11	100,00 [2]	25,50	74,50	30,43	69,51	99,94
50,70	49,30	46,45	53,55	100,00 [2]	25,00	75,00	29,88	70,20	100,08
48,70	51,30	48,66	51,34	100,00 [2]	24,50	75,50	28,76	71,24	100,00
46,70	53,30	46,77	53,23	100,00 [2]	23,50	76,50	27,93	71,85	99,78
44,80	55,20	44,26	55,73	100,00 [2]	22,50	77,50	26,62	73,27	99,89
43,80	56,20	44,04	55,96	100,00 [2]	21,50	78,50	24,83	74,74	99,57
42,80	57,20	43,15	56,93	100,08	20,12	79,88	20,58	79,42	100,00
42,80	57,20	43,06	56,50	99,56					
42,80	57,20	42,83	57,24	100,07					

1) Bei dieser Analyse wurde nur das Antimon bestimmt.
2) Bei diesen Analysen wurde nur das Zink bestimmt.

Die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Krystalle von $SbZn_2$ und der der Legirung, aus der sie sich gebildet haben, ist in der erwähnten Abhandlung ausführlich erörtert. Es ist daselbst gezeigt, dafs sie eine sehr einfache Function ist der Masse des in der Legirung im Ueberschufs enthaltenen Metalles und der Kraft, welche die Vereinigung der Elemente in bestimmten Verhältnissen bedingt. Die ganze Ordnung der Erscheinungen scheint mir darauf hinzudeuten, dafs das überschüssige Metall in der Legirung eine Kraft besitze, die Wirkung der Kraft zu stören, welche, worin sie auch bestehen möge, die Elemente in bestimmten Verhältnissen zu vereinigen sucht. Zuvörderst ist in den Elementen eine starke Tendenz sich zu vereinigen und Krystalle von genau der typischen Zusammensetzung zu bilden, und zweitens wird diese Tendenz nur durch einen gewissen Ueberschufs eines der in den Legirungen enthaltenen Metalle überwältigt. Dann stören (*interfere*) ferner die Krystalle der einen Verbindung offenbar die der anderen. Diefs hat sicherlich das Ansehen einer Kraft, die der Wirkung der anderen widerstreitet, — der Kraft der Masse (so zu sagen), welche die Wirkung der chemischen Kraft stört. Es ist jedoch für jetzt nicht meine Absicht, in eine Discussion über die Ursache dieser Veränderung einzugehen. Da überdiefs eine solche Discussion auf blofs hypothetischen Gründen beruht, so dürfen wir nicht erwarten, zu einem definitiven Schlufs zu gelangen. Die Thatsachen lassen sich verschiedenartig betrachten, je nach der Theorie, die man über jenen lang bestrittenen Gegenstand, die wesentliche Constitution der Masse, annehmen will. Alle theoretische Betrachtungen indefs bei Seite lassend, giebt es gewisse practische Bedeutungen der *beobachteten Thatsachen* für die Mineralogie, welche eine unmittelbare Anwendung gestatten.

Wir haben hier zwei schön krystallisirte Producte, so schön krystallisirt, wie irgend ein in der Natur vorkommendes, und dennoch weichen die verschiedenen Individuen der Krystalle so weit in der Zusammensetzung von einan-

der ab, dafs jede einzelne Analyse zu einem ganz fehlerhaften Schlufs rücksichtlich der allgemeinen Formel der Substanz führen würde. Hätte ein Chemiker zufällig blofs die aus einer 58,6 Proc. Zink enthaltenen Legirung entstandenen Krystalle analysirt, so würde er schliefsen, die Formel der Verbindung sey $SbZn_4$; und durch einen ähnlichen Zufall könnte er zu einer anderen, zwischen dieser und $SbZn_3$ liegenden Formel geführt werden. In der That wurde Rieffel durch Analyse einer Anzahl nadelförmiger Krystalle, die aus Legirungen von Kupfer und Zinn entstanden, zu mehren gerade so unwahrscheinlichen Formeln geführt; und bei meiner eigenen Untersuchung ergab sich die wirkliche Natur der Erscheinungen und die wahre Constitution der bestimmten Verbindungen erst, nachdem ich eine ganze Reihe von Krystallen untersucht hatte. Wenn nun so grofse Verschiedenheiten in der Zusammensetzung verträglich sind mit einer festen Krystallform dieser Ofenproducte, können nicht ähnliche Variationen auch bei den krystallisirten Mineralien der Natur vorkommen?

Es ist nicht nöthig eine ausgedehnte Untersuchung anzustellen, um diese Frage zu beantworten; denn die uns zu Gebote stehenden Materialien sind hinreichend, uns eine genügende Antwort zu geben.

Es giebt eine Verbindung von Antimon und Silber, genannt Discrasit, die an vielen Orten in trimetrischen, mit $SbZn_3$ homöomorphen Prismen krystallisirt vorkommt. Die Formel dieses Minerals ist daher wahrscheinlich $SbAg_3$, welche 71,5 Proc. Silber verlangen würde. Allein die Analysen schwankten zwischen 75,25 und 78 Proc., und eine gab sogar 85. Fernere Analysen sind erforderlich, um die Constitution dieses Minerals zu bestimmen, doch kann es nicht zweifelhaft seyn, dafs sie schwankt wie die des $SbZn_3$.

Silberglanz ist ein anderes sehr krystallinisches Mineral. Theoretisch sollte es 87,1 Proc. Silber und 12,9 Proc. Schwefel enthalten; allein in einer von Klaproth analysirten Handstufe war das Verhältnifs 85 : 15.

University o.

Ferner gaben die Analysen des Pyrrhotin (Magnetkies) Resultate, welche vom 38,78 Proc. Schwefel und 60,52 Proc. Eisen (Varietät von Bodenmais) bis 43,63 Proc. Schwefel und 56,37 Proc. Eisen (Varietät von Barèges) gingen. Die Constitution dieses Minerals ist noch unsicher, allein wahrscheinlich ist seine wahre Formel FeS, welche 36,4 Proc. Schwefel und 63,6 Proc. Eisen erfordern würde.

Endlich gaben die Analysen des Antimonglanzes Resultate zwischen

Antimon	74,06	und	Antimon	73,5
Schwefel	25,94		Schwefel	26,5

Die wahre Formel dieses Minerals ist unzweifelhaft SbS_3, welche nur 72,88 Proc. Antimon verlangen würde.

Aehnliche Beispiele liefsen sich noch sehr viele aufstellen. Die eben genannten wurden aufs Gerathewohl aus Dana's System der Mineralogie genommen. Es sind alles Beispiele von binären Verbindungen, welche in der Natur fast chemisch rein vorkommen, so dafs die in Rede stehenden Phänomene nicht durch die der Isomorphie complicirt werden.

Gehen wir zu Mineralien von verwickelter Constitution über, so lassen sich auch bei diesen dieselben Erscheinungen nachweisen, obwohl nicht ganz so leicht, weil die Phänomene der Substitution von isomorphen Elementen hinzutreten. Es wird jedoch nicht nöthig seyn, Beispiele anzuführen, denn es ist eine allen Mineralogen wohl bekannte Thatsache, dafs, auch nach Abrechnung der Substitution isomorpher Elemente, die verschiedenen Analysen von Mineralien wie Glimmer, Hornblende, Granat und Turmalin sehr stark von einander abweichen, was sich durch keinen blofsen Fehler in der Analyse erklären läfst, sondern einer wirklichen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zugeschrieben werden mufs. Bei den Silicaten zeigt sich diese Verschiedenheit durch die Variation in dem, was man Sauerstoffverhältnisse nennt, und es ist allen Mineralogen wohl bekannt, dafs diese Variation bei manchen Species sehr grofs ist. Beim Glimmer z. B. sind blofs bei der moskowitischen Varietät folgende Verhältnisse zwischen dem Sauer-

stoff der Base und dem der Säure beobachtet worden: 13 : 16; $13\frac{1}{3}$: 16 und $14\frac{2}{3}$: 16; ähnliche grofse Schwankungen liefsen sich bei anderen wohl bekannten Species nachweisen. In Folge solcher Schwankungen sind die allgemeinen chemischen Formeln einiger der bestbekannten Mineralspecies, wie Glimmer und Turmalin, noch ungewifs; und in anderen Fällen, wo die wahre Formel wahrscheinlich bekannt ist, hat man die Constitution des Minerals aus ganz anderen Gründen, als aus der Analyse bestimmt.

Das Gesagte genügt, glaube ich, zu zeigen, dafs Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, wie ich sie beim Zink und Antimon beobachtet habe, in manchen Mineralien vorkommen; und ich hoffe, dafs die Resultate meiner Untersuchung dazu dienen werden, einiges Licht zu werfen auf diese ganze Klasse von Erscheinungen, welche die Mineralogen so sehr in Verlegenheit gesetzt, und alle strenge chemische Klassification der Mineralspecies so ungenügend gemacht haben. Diese Untersuchung hat gezeigt, dafs eine feste Krystallform verträglich ist mit einer grofsen Verschiedenheit in der Zusammensetzung, und hat auf diese Weise eine Erklärung geliefert von ähnlichen, im Mineralreich vorkommenden Verschiedenheiten. Noch mehr, sie hat eine Methode nachgewiesen, durch welcher unter allen diesen Variationen die wahre Constitution des Minerals bestimmt werden kann.

Obwohl bei den Verbindungen von Zink und Antimon die feste Krystallform sich mit einer grofsen Verschiedenheit im Verhältnifs der Bestandtheile verträgt, ist doch der Punkt entsprechend der typischen Zusammensetzung durch mehre untrügliche Eigenschaften bezeichnet, welche klar genug die wahren Formeln der Verbindungen anzeigen. Ich habe diese Eigenschaften in meiner ursprünglichen Abhandlung ausführlich discutirt, und brauche daher nur auf diesen Zusammenhang hinzudeuten.

Es ist schon angegeben worden, dafs die Krystalle sowohl von $SbZn_3$ als von $SbZn_2$, welche die theoretische Zusammensetzung haben, in der Regel gröfser und mehr

aggregirt sind als die, welche einen Ueberschufs von einem der Metalle enthalten. Ueberdiefs scheint bei $SbZn_2$ der allgemeine Charakter der Krystalle modificirt zu werden durch eine Aenderung der Zusammensetung, obwohl die krystallographischen Elemente dieselben bleiben. So sind bei den Krystallen von der theoretischen Zusammensetzung die octaëdrischen Flächen stark entwickelt, was den Krystallen das Ansehen eines abgestumpften Octaëders giebt [1]). So wie aber die Krystalle einen Ueberschufs von Antimon oder von Zink aufnehmen, werden die Grundflächen immermehr vorherrschend und zuletzt sind die Krystalle auf dünne Platten reducirt. In der That sind diese Veränderungen so hervorstechend, dafs man, nach einiger Erfahrung, die Zusammensetzung der Krystalle annähernd aus dem allgemeinen Ansehen derselben voraussagen kann. Aehnliche Veränderungen im Ansehen sind den Mineralogen von manchen Mineralien bekannt. Sie finden sich beim Calcit, Schwerspath, Anglesit und anderen Mineralien und können bei Verfolgung der Veränderungen in der Zusammensetzung als Führer dienen.

Ferner wurde das specifische Gewicht der Krystalle von $SbZn_2$ und von $SbZn_3$ mit grofser Sorgfalt in der ganzen Reihe bestimmt, wovon die Resultate in nachstehender Tafel befindlich sind. Die Vereinigung der beiden Metalle ist mit einer Volumenvergröfserung verknüpft und diese Vergröfserung ist bei den der theoretischen Zusammensetzung entsprechenden Punkten ein Maximum. Diese Punkte wurden deshalb in einer Reihe von Krystallen als Minimumpunkte des specifischen Gewichts bezeichnet, und sie konnten durch diese Eigenschaft mit grofser Genauigkeit bestimmt werden, selbst bei einer Reihe von Legirungen beider Metalle, die nicht krystallisirt waren. Diese Thatsache erhellt aus folgender Tafel, die aus der ursprünglichen Abhandlung abgedruckt ist.

1) Siehe die Figur in meiner ursprünglichen Abhandlung

Specifisches Gewicht von Krystallen, gebildet aus den Legirungen von Zink und Antimon.

Proc. Zusammensetzung der Legirungen.		Proc. Zusammensetzung der Krystalle.		Specif. Gewicht d. Krystalle nach Versuch.	Mittleres spec. Gewicht von Zink und Antimon.	Ausdehnung beim Krystallisiren.
Zn	Sb	Zn	Sb			
100,00				7,153	7,153	0,000
96,00 [1]	4,00			7,069	7,133	0,064
86,20 [1]	13,80			6,898	7,082	0,184
76,30 [1]	23,70			6,769	7,032	0,263
70,40	29,60	64,20	35,80	6,699	6,975	0,276
66,50	33,50	61,00	39,00	6,628	6,959	0,331
64,50	35,50	58,56	41,44	6596	6,948	0,352
62,50	37,50	55,53	44,47	6,506	6,933	0,427
60,60	39,40	55,00	45,00	6,440	6,931	0,491
58,60	41,40	50,39	49,61	6,396	6,909	0,513
56,60	43,40	49,95	50,05	6,388	6,906	0,518
48,70	51,30	48,66	51,34	6,404	6,900	0,496
46,70	53,30	46,77	53,23	6,376	6,891	0,515
44,80	55,20	44,26	55,74	6,341	6,879	0,538
42,80 [2]	**57,20**	**43,09**	**56,91**	**6,327**	**6,874**	**0,547**
40,00 [1]	60,00			6,386	6,860	0,474
35,00 [1]	65,00			6,404	6,837	0,433
33,00	67,00	35,37	64,63	6,401	6,838	0,437
29,50 [3]	**70,50**	**33,62**	**66,38**	**6,384**	**6,830**	**0,446**
27,50 [3]	**72,50**	**33,85**	**66,15**	**6,383**	**6,831**	**0,448**
26,50	73,50	32,08	67,92	6,400	6,822	0,422
26,00	74,00	31,07	68,93	6,418	6,818	0,400
25,50	74,50	30,43	69,57	6,428	6,816	0,388
24,50	75,50	28,76	71,24	6,449	6,807	0,358
22,50	77,50	26,62	73,38	6,453	6,798	0,345
21,50	78,50	24,83	75,17	6,467	6,790	0,323
15,00 [1]	85,00			6,564	6,744	0,180
10,00 [1]	90,00			6,603	6,721	0,118
5,00 [1]	95,00			6,655	6,698	0,043
	100,00			6,677	6,677	0,000

Bei den Krystallen von $SbZn_3$ war der Punkt der typischen Zusammensetzung aufserdem in höchst entschiedener Weise durch eine sehr merkwürdige Eigenschaft bezeichnet. Wie schon angegeben, hat diese Verbindung die Eigenschaft, das Wasser bei 100° C. mit Schnelligkeit zu zer-

1) Legirungen, die nicht krystallisirten.

2) Punkt der typischen Zusammensetzung von $SbZn_3$.

3) Punkt der typischen Zusammensetzung von $SbZn_2$.

setzen; allein dieſs gilt nur für diejenigen Krystalle, welche annähernd die theoretische Zusammensetzung besitzen. Im Verlauf meiner Untersuchung bestimmte ich die Wasserstoffmenge, welche Legirungen von verschiedener Zusammensetzung innerhalb einer gegebenen Zeit entwickeln, dabei natürlich Sorge tragend, daſs die Umstände in allen Fällen gleich waren; ich fand, daſs bei der Legirung, die 43 Proc. Zink enthält (höchstens 2 Proc. mehr oder weniger) ein ungeheures Maximum stattfindet, indem diese Legirung über neun Mal so viel Gas lieferte als die von 50 Proc. obgleich die Krystalle der letzteren vollkommen so scharf waren als die der ersteren.

Aus den obigen Thatsachen geht hervor, daſs bei den beiden Verbindungen von Zink und Antimon die der theoretischen Zusammensetzung entsprechenden Punkte auch Punkte des Maximums und Minimums verschiedener Eigenschaften sind. Nun hege ich keinen Zweifel, daſs diese Thatsache sich auch im Mineralreiche bewähre. Bei einem Minerale wie Turmalin oder Glimmer z. B. wird wahrscheinlich das Individuum, welches genau die theoretische Zusammensetzung hat, entdeckt werden, wenn man eine groſse Anzahl von Individuen untersucht und deren physikalische Eigenschaften discutirt. Alle physikalischen Eigenschaften können hier von Werthe seyn: Glanz, Härte, spec. Gewicht, spec. Wärme u. s. w., und keine mechanischen Regeln dürfen bei Seite gesetzt werden. Vieles hängt von der Besonnenheit des Beobachters ab und in allen Fällen müssen solche Eigenschaften ausgewählt werden, die als am besten zu den Umständen des Falls geeignet sind. Beim Vergleiche verschiedener Krystalle desselben Minerals ist es offenbar wichtig solche auszuwählen, welche sich in einem verschiedenen Muttergestein gebildet haben; denn nur bei solchen, darf man erwarten, groſse Verschiedenheiten in der Zusammensetzung anzutreffen. Es ist auch klar, daſs die Phänomene complicirt werden, wenn eine Substitution isomorpher Substanzen stattgefunden hat, und um den Effect solcher Substitution auf die physikalischen Eigenschaften zu ermitteln,

wird es nöthig seyn, Exemplare von möglichst gleichförmiger Constitution auszuwählen.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes noch eine andere Betrachtung. Das hier besprochene Princip mufs unseren Begriff von Mineralspecies wesentlich modificiren. Die Idee einer Mineralspecies hat bisher hauptsächlich zwei Kennzeichen eingeschlossen, nämlich eine bestimmte Krystallform und eine constante allgemeine Formel; und jede wesentliche Veränderung eines dieser Kennzeichen wurde als aequivalent einer Species-Veränderung betrachtet. Rutil und Anatas werden, weil ihre Krystallformen etwas verschieden sind, als zwei verschiedene Species betrachtet, ungeachtet beide identisch dieselbe Zusammensetzung haben. Magnetit und Franklinit dagegen, obwohl sie dieselbe Form haben, werden als verschiedene Species betrachtet, weil sie etwas verschieden zusammengesetzt sind. Freilich kann die wirkliche Zusammensetzung eines Minerals durch die Substitution isomorpher Elemente sehr stark variiren, und dennoch, wenn nur die allgemeine Formel constant bleibt, ändert sich die Species nicht. Allein die Ausdehnung, bis zu welcher eine solche Substitution schreiten kann, ohne die Species zu verändern, ist unter den Mineralogen nicht so gut festgestellt als zu wünschen wäre, und dieselbe Regel wird nicht auf alle Species angewandt. Der Unterschied zwischen den *Varietäten* des Granats z. B. ist eben so grofs als der zwischen den *Species* Magnetit und Franklinit. Dieses unbestimmt lassend, kommen jedoch alle Mineralogen darin überein, dafs eine *wesentliche Aenderung* in der *allgemeinen Formel* unverträglich sey mit der Idee von *derselben Species*. Das Resultat meiner Untersuchung ist jedoch zu zeigen, dafs die allgemeine Formel einer Mineralspecies ebenfalls variiren kann, oder vielmehr, dafs die *allgemeine Formel* nicht nothwendig die wirkliche Formel einer Species ist, sondern nur die *typische Formel* der Species, gegen welche das Mineral anstrebt, und die es unzweifelhaft erreichen würde, wenn es mehrmals umkrystallisirt werden könnte.

Nach dieser Ansicht repräsentirt die allgemeine Formel nicht die *wirkliche Constitution* des Minerals, sondern nur eine gewisse *typische Zusammensetzung*, welche vielleicht niemals in einem wirklichen Individuum realisirt wird. Die von Mitscherlich entdeckte Thatsache, dafs die Zusammensetzung einer Mineralspecies durch Substitution isomorpher Substanzen modificirt werden kann, ist längst als Princip in der Mineralogie anerkannt. Gegenwärtig müssen wir, glaube ich, unsere Idee von Mineralspecies weiter ausdehnen und annehmen, dafs die Zusammensetzung derselben modificirt werden könne durch eine wirkliche Veränderung der Verhältnisse seiner Bestandtheile. Somit werden wir in der Mineralogie, wie in anderen Wissenschaften zur Anerkennung der Richtigkeit des Satzes geführt, den jeder Fortschritt in wahrer Kenntnifs zu bestätigen scheint: *Natura non facit saltus.*

Während die Resultate meiner Untersuchungen somit dazu dienen, die Idee von Mineralspecies weniger bestimmt als zuvor zu machen, kann ich nur hoffen, dafs sie zuletzt dazu beitragen werden, den ganzen Gegenstand der Mineralogie zu vereinfachen; denn wir dürfen nicht blofs erwarten, die Anzahl der Mineralspecies zu verringern, sondern auch, durch Vereinfachung der allgemeinen Formeln für die übrigbleibenden, das Ganze mit gröfserer Genauigkeit als jetzt möglich ist zu klassificiren. Die Ausführung dieses erfordert jedoch eine sorgfältige Revision des ganzen Materials der Mineralogie nach den oben gegebenen Principien, und das ist eine Arbeit, deren Ausdehnung nur Diejenigen beurtheilen können, welche mit den Methoden der physikalischen Untersuchung vertraut sind. Die Arbeit kann nicht das Werk *einer* Person seyn, und meine Hauptabsicht bei diesem Aufsatz ist daher, die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf die Wichtigkeit des Gegenstandes hinzulenken.

Ich habe es in diesem Aufsatz nicht für nöthig erachtet, bei der offenbaren Verschiedenheit der hier besprochenen Erscheinungen von denen der Isomorphie zu ver-

weilen. Schon in meiner früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dafs die Veränderung in der Zusammensetzung der Krystalle von $SbZn_3$ und $SbZn_2$ nicht durch Isomorphie erklärt werden kann. Die Verschiedenheit beider Klassen von Erscheinungen ist neuerdings durch eine in meinem Laboratorium von Hrn. F. H. Storer ausgeführte Untersuchung der aus einer Legirung von Kupfer und Zink sich bildenden Krystalle ferner dargethan. Diese Krystalle, welche unzweifelhaft Gemische isomorpher Elemente sind, geben durchaus keine Anzeigen von Punkten typischer Zusammensetzung, und erläutern somit nicht allein die Charaktere eines isomorphen Gemisches, sodern auch die Verschiedenheit eines Gemisches von einer wahrhaft chemischen Verbindung. Angenommen nun, die Möglichkeit einer Veränderung in der Zusammensetzung eines Mineralspecies, unabhängig von den Phänomenen der Isomorphie, wird es wichtig, diese neue Klasse von Erscheinungen durch einen besonderen Namen zu unterscheiden; ich würde dazu das Wort *Allomerie* (*Allomerism*) vorschlagen. Durch dieses Wort würde ich bezeichnen: *eine Veränderung in den Bestandtheilsverhältnissen einer krystallisirten Verbindung ohne wesentliche Aenderung der Krystallform.* Gebrauchen wir dann noch das Wort *typisch* zur Bezeichnung einer *festen* (*definite*) *Zusammensetzung*, so können wir von denjenigen Individuen einer Mineralspecies, die einen Ueberschufs des einen oder anderen Bestandtheils enthalten, sagen, sie seyen *allomerische Variationen der typischen Zusammensetzung*. Der Grad der Allomerie würde dann gemessen durch den Ueberschufs des *allomerischen Bestandtheils* über die typische Zusammensetzung. Die Krystalle des $SbZn_3$ mit 42,3 Proc. Zinkgehalt hätten sonach die typische Zusammensetzung, während die mit 55 Proc. Zink eine allomerische Varietät wären, bei welcher der Grad der Allomerie 12 Proc. betrüge, und das Zink der allomerische Bestandtheil seyn würde. Beim Discrasit ist wahrscheinlich bisher noch kein Exemplar von typischer Zusammensetzung analysirt worden. Diejenigen, deren Analysen Dana in seinem System der

Mineralogie anführt, sind alle wahrscheinlich *allomerische Varietäten* des Minerals, worin Silber der allomerische Bestandtheil ist und der Grad der Allomerie von 4 bis 7 Proc. geht. Es ist jedoch unnöthig, Beispiele zu häufen, da die angeführten den Gebrauch des Wortes hinreichend erläutern.

IX. *Ueber die Gewittererscheinungen in München und ihren Zusammenhang mit der Temperatur; von Dr. Ph. Carl.*

Ueber die Störungen des täglichen Ganges der wichtigsten meteorologischen Elemente an Gewittertagen hat vor Kurzem Hr. Fritsch in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie eine Arbeit bekannt gemacht, welche mich veranlafste, eine ähnliche Untersuchung mit den Münchener Beobachtungen von den Jahren 1842 bis 1859 vorzunehmen. Hr. Fritsch hat in seiner Abhandlung ganz allgemein den Gang der meteorologischen Elemente an Gewittertagen untersucht; ich dagegen glaubte mein Augenmerk besonders darauf richten zu müssen, die Wirkung mit der sie bedingenden Ursache in einen inneren, gesetzmäfsigen Zusammenhang zu bringen.

Im Mittel kommen nach der in der folgenden Tabelle gegebenen Zusammenstellung 19 Gewitter auf das Jahr, wobei zu bemerken ist, dafs blofs diejenigen Gewitter, welche München berührten, bei der folgenden Untersuchung eine Berücksichtigung fanden; alle anderen dagegen, welche entweder nördlich oder südlich vorbeizogen, oder schon im Westen sich entluden, oder erst in Osten ausgebrochen sind, ganz aufser Acht gelassen wurden. Die gröfste Anzahl fällt auf das Jahr 1845, auf welches 31, die geringste auf das Jahr 1850, auf welches blofs 8 Gewitter treffen.

Jährliche und monatliche Vertheilung der Gewitter.

	1842	1843	1844	1845	1846	1847	1848	1849	1850	1851	1852	1853	1854	1855	1856	1857	1858	1859	Summe	Mittel
Januar																				
Februar																				
März			3	1			1										1	2	8	0,4
April		2	1		2		2	2	1	2		2		1		2	1	3	21	1,2
Mai	3	3	1	7	4	4	1	2	2	2	2	4	4	3	2	3		6	53	3,0
Juni	3	2	6	9	4	1	7	6		2	6	2	4	3	4	6	6	6	77	4,3
Juli	3	6	5	8	9	2	6	1	3	5	1	4	4	3	3	2	3	6	74	4,1
August	5	3	6	6	6	3	6	2	1	5	5	5	3	3	4	5	2	6	76	4,2
September	2		2		2	1	2	1	1		2	1			1	6	3		24	1,3
October	1		1					1								1		1	5	0,3
November															1				1	0,06
December																				
Jahr	17	16	25	31	27	11	25	15	8	16	16	18	15	13	15	25	16	30	339	19

Betrachtet man die in dieser Tabelle dargelegten Werthe für die Vertheilung der Gewitter auf die einzelnen Monate, so bemerkt man sogleich, dafs die meisten Gewitter auf die Sommermonate fallen; durch Vereinigung von je zwei Monaten erhielt ich die Werthe, welche bei der Construction der in Fig. 7 Taf. III gegebenen Curve als Anhaltspunkte dienten. Eine zweite Frage bezüglich der Häufigkeit der Gewittererscheinungen geht dahin, wie sich die Anzahl derselben auf die einzelnen Stunden vertheilt. Diese Vertheilung habe ich in der folgenden Tabelle durch Zahlen und in Fig. 8 Taf. III graphisch nach den 18jährigen Beobachtungen dargestellt, nachdem ich die Werthe von je drei Stunden vereinigt hatte.

Stündliche Vertheilung der Gewitter.

	Morgens 1h	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Abends 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Summe
1842			1							1	2			1		1	1	1	4	2	2				21
1843													2	2	1	2	2	2		5					20
1844				1				1					3	2	1	4	4	1	2	1			1	2	24
1845					1				1				3	1	2	2	3	3	2	1		3	1	2	1	31
1846													3	2	2	4	1	5	5		1		2	1	1	27
1847															1	1	1	1	2	1	2	1			1	11
1848								1					1	2	2	2	5	3	3		1	2				21
1849													1		6	3		3	1						1	15
1850																1	3		1		2				1	8
1851									2				2		3		2	2	2	3						16
1852				2							1				2		1	2	1	1	3	1	1		1	16
1853							1						1			4	3	2	1		2	1	1		2	20
1854																5	3	2	1		2	1				14
1855													1			3	3		2	1	2		1			13
1856	1						1						1		2	1		2	5	2	1					15
1857	1				1						1		1	2		6	1	3	3	2		1			1	22
1858		1				1							1			1	1	4	5		1	1				15
1859											1		3		3	5	3	5	3	2	2	1	1			35
Summe	2	1	4	2	3	0	2	2	0	4	7	20	16	22	54	37	42	44	13	27	9	10	4	11	

Es ist also aus diesen Zusammenstellungen ersichtlich, dafs das Maximum der Häufigkeit der Gewitter mit dem heifsesten Monate und der wärmsten Stunde des Tages zusammenfällt, und die deutliche Uebereinstimmung der beiden Curven mit dem jährlichen und täglichen Gange der Temperatur läfst überhaupt keinen Zweifel übrig, dafs ein inniger Zusammenhang zwischen der Höhe und Zunahme der Temperatur und der Zahl der Gewittererscheinungen stattfindet. Was den Vorgang bei der Gewitterbildung selbst betrifft, so ist derselbe für München bereits von Hrn. Prof. Lamont in seinem Jahresberichte für 1854 auseinandergesetzt worden. Meine Absicht ging nun zunächst dahin, den Gang der Temperatur bei Gewittern zu untersuchen und die folgenden Tabellen geben die hierher gehörigen Resultate, nämlich die Mittel der Abweichungen vom mittleren Gange der Temperatur bei Gewittern.

10^h Morgens bis 4^h Abends.

Ausbruch des Gewitters um	7^h	8^h	9^h	10^h	11^h	12^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h
10^h Morgens	+1,7	+1,9	+1,6	+0,6	−0,8	−1,5	−2,0	−1,2	−2,4	−3,5	−2,4	−2,2
11 »	+2,4	+2,2	+2,4	+1,9	+0,7	+2,0	−2,1	−2,2	−2,4	−1,7	−1,3	−0,9
12 »	+1,4	+1,1	+1,3	+1,5	+1,2	−0,1	−1,5	−1,5	−0,6	−0,4	−0,5	−0,2
1 Abends	+1,2	+1,4	+1,3	+1,7	+1,8	+2,1	+1,1	−1,5	−1,3	−1,2	−1,4	−1,3
2 »	+1,3	+1,2	+1,3	+1,7	+1,5	+1,2	+1,4	+0,4	−0,8	−0,9	−0,6	−0,2
3 »	+1,1	+1,2	+1,3	+1,2	+1,4	+1,4	+1,3	+1,0	−0,1	−1,2	−0,9	−0,8
4 »	+1,5	+1,6	+1,7	+1,5	+1,5	+1,5	+1,2	+1,2	+0,5	+0,2	−0,9	−1,8

5h Abends bis 10h Abends.

Ausbruch des Gewitters um	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h
5h Abends	+ 1,4	+ 1,6	+ 1,5	+ 1,0	− 0,6	− 1,4	− 0,6	0,0	+ 0,2	+ 0,3	+ 0,3	+ 0,2
6 »	+ 1,5	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,3	+ 0,7	− 0,6	− 0,8	− 0,5	− 0,2	0,0	+ 0,1	+ 0,1
7 »	+ 0,8	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,2	+ 1,3	+ 1,0	+ 0,1	− 0,2	− 0,4	+ 0,4	+ 0,2	+ 0,4
8 »	+ 2,9	+ 2,8	+ 3,1	+ 3,0	+ 3,1	+ 2,9	+ 2,5	+ 1,6	+ 1,6	+ 2,0	+ 1,8	+ 1,9
9 »	+ 4,7	+ 3,9	+ 4,5	+ 3,5	+ 3,8	+ 2,3	+ 2,6	+ 2,8	+ 2,7	+ 2,4	+ 2,4	+ 2,3
10 »	+ 1,6	+ 1,0	+ 2,0	+ 2,0	+ 1,7	+ 1,2	+ 1,8	+ 2,1	+ 2,1	+ 2,1	+ 1,6	+ 1,7

11h Abends bis 4h Morgens

Ausbruch des Gewitters um	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
11h Abends	+1,3	+1,4	+1,5	+1,6	*+1,6	*+1,7	+1,4	+1,6	+1,6	+1,7	+1,9	+2,2
12 »	+4,6	+4,2	+4,2	+3,6	+4,5	+3,7	*+3,4	+3,0	+3,3	+3,4	+3,2	+2,8
1 Morgens	+1,4	+1,7	+2,0	+1,8	+1,9	+1,5	+2,0	*+1,7	+1,3	+1,0	+1,1	+0,9
2 »	+2,6	+2,2	+2,0	+1,8	+1,7	+2,1	+2,6	+2,5	*+2,9	+2,0	+3,0	+3,0
3 »	+4,4	+3,6	+3,0	+3,0	+2,5	+2,6	+2,3	+2,3	+2,6	*+2,1	+1,6	+0,9
4 »	+4,9	+4,1	+4,4	+4,6	+4,5	+4,3	+4,2	+4,8	+4,4	+4,0	+3,3	+2,9

5h Morgens bis 8h Morgens.

Ausbruch des Gewitters um	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h
5h Morgens	+1,7	+1,4	+1,8	+2,4	*+2,4	+1,7	*+1,0	+1,0	+0,5	+0,6	+0,8	+0,4
7 »	+5,5	+5,6	+5,4	+5,3	+5,2	+4,2	+2,9	*+0,9	0,0	0,0	−0,1	+0,5
8 »	0,0	+0,9	+0,9	+0,8	+0,2	+0,5	+0,4	−3,1	−2,8	−2,5	−0,8	−2,0

Diese Mittelwerthe zeigen, dafs die Temperatur vor dem Ausbruche des Gewitters über dem Monatmittel steht und durch den Ausbruch des Gewitters selbst eine Depression erfährt, welche am Tage bedeutend gröfser ist als bei Nacht.

Ich habe nun auch noch die Abweichungen der Temperatur vom mittleren Gange für die einzelnen Monate berechnet, wovon die Resultate in den folgenden Zusammenstellungen enthalten sind. Hier konnte leider nicht für alle Monate eine hinreichend grofse Anzahl von Gewittern der Rechnung unterworfen werden, so dafs ein mittlerer Gang noch nicht für alle Monate deutlich erkannt werden kann; ich habe übrigens dem Monatnamen jedesmal die Zahl der Gewitter beigefügt, welche bei der Rechnung benutzt wurden, und zwar habe ich für sämmtliche Monate die Werthe hergesetzt, einerseits der Vollständigkeit halber, andererseits weil sie als Grundlage für künftige Untersuchung, wenn die Zahl der Beobachtungen gröfser geworden ist, dienen können.

10^h Morgens.

	7^h	8^h	9^h	$*10^h$	11^h	12^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h
Mai (1)	− 0,1	+ 1,7	+ 0,6	+ 0,6	+ 0,6	− 2,4	− 3,1	− 0,1	− 0,8	− 4,1	− 2,7	− 3,0
Juni (1)	− 1,1	− 0,7	− 2,4	− 3,0	− 2,8	− 1,3	− 0,7	− 2,6	− 5,3	− 6,1	− 4,5	− 3,8
August (1)	+ 3,5	+ 2,8	+ 4,4	+ 0,8	− 1,1	− 2,0	− 2,6	− 0,8	− 2,1	− 2,5	− 1,6	− 1,4
November (1)	+ 4,5	+ 4,1	+ 3,8	+ 3,3	− 0,2	− 0,5	− 1,7	− 1,6	− 1,5	− 1,3	− 0,8	− 0,8

11h Morgens.

	7h	8h	9h	10h	*11h	12h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Mai (1)	+2,2	+2,1	+2,0	+2,8	+2,8	−0,5	−1,3	−0,5	−1,2	+0,1	0,0	−0,1
Juni (2)	+1,2	+1,4	+1,5	+1,5	0,0	−6,6	−5,4	−5,1	−3,6	−3,4	−3,0	−2,1
August (2)	+1,2	+1,5	+3,0	+1,8	+1,1	+1,1	+1,6	+0,8	0,0	−0,2	+0,5	+0,3
September (2)	+3,9	+3,2	+2,7	+2,6	−0,3	−0,2	−0,9	−0,9	−1,2	+0,3	+0,7	+1,1
October (1)	+3,8	+3,1	+2,9	+1,2	−0,1	−3,9	−4,6	−5,6	−6,0	−5,6	−4,7	−4,0

12h Mittags.

	7h	8h	9h	10h	11h	*12h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
März (2)	−0,6	−0,4	0,0	−0,2	−0,5	−1,9	−3,7	−4,2	−3,9	−4,1	−3,7	−3,9
April (1)	+3,1	+2,7	+2,7	+2,9	+3,4	−0,1	+1,6	+1,8	+3,2	+3,1	+3,3	+3,0
Mai (3)	+1,8	+1,3	−0,4	+0,7	+1,3	+0,2	−1,2	−1,2	−0,5	−0,4	−0,4	−0,5
Juni (4)	+2,4	+2,2	+2,7	+2,0	+1,2	−1,4	−4,4	−2,7	−1,3	−0,8	−1,1	−0,9
Juli (3)	−2,6	−2,4	−1,6	−1,2	−1,4	−1,5	−2,8	−4,3	−5,7	−4,8	−4,9	−4,6
August (1)	+4,6	+3,3	+4,5	+4,8	+3,7	+3,8	+1,5	+4,2	+4,4	+4,4	+3,5	+5,3

1h Abends.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	*1h	2h	3h	4h	5h	6h
Mai (1)	+1,4	+3,1	+2,3	+3,9	+3,5	+4,2	+2,9	−3,1	−2,7	−2,1	−2,7	−2,9
Juni (6)	+0,6	+0,7	+1,1	+1,4	+1,5	+1,5	−0,8	−1,3	−2,0	−0,9	−0,7	−1,0
Juli (6)	0,0	−0,7	−0,8	−0,7	−0,1	+0,3	+0,5	−3,4	−2,5	−2,6	−1,9	−1,8
August (3)	+1,5	+1,4	+2,1	+1,8	+1,6	+1,9	+0,1	−1,1	−0,3	−0,2	−1,0	−0,6
September (2)	+2,5	+2,6	+2,1	+2,3	+2,8	+2,7	+2,8	+1,3	+0,8	−0,4	−0,8	−0,6

2h Abends.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1h	*2h	3h	4h	5h	6h
März (1)	+4,0	+3,5	+3,7	+5,8	+3,7	+3,1	+3,1	+0,8	+0,2	+0,7	+0,8	+1,3
April (2)	−0,1	−1,0	−1,7	−1,7	−1,5	−1,7	−1,8	−3,3	−2,3	−2,0	−1,9	−1,7
Mai (4)	−0,6	−0,3	0,0	−0,3	0,0	+0,7	+0,9	+0,8	−2,2	−1,7	−0,4	−0,5
Juni (8)	+2,3	+2,4	+2,4	+2,6	+2,5	+1,4	+2,1	−0,4	−1,2	−1,0	−0,6	−0,4
August (2)	+0,9	+1,3	+1,6	+2,5	+2,5	+2,0	+2,2	+1,9	−0,4	−1,9	−3,0	−2,0
September (2)	+0,6	+0,2	+0,1	−0,3	−0,1	+0,1	−0,1	+0,2	−1,6	−2,3	−1,3	−1,2
October (1)	+2,3	+2,9	+3,2	+3,7	+3,8	+3,4	+3,9	+3,4	+1,9	+1,5	+2,2	+2,6

3h Abends.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1h	2h	*3h	4h	5h	6h
April (4)	+0,7	+0,2	+0,3	+0,1	+1,1	+1,0	+0,2	+0,6	−0,1	+0,1	+0,4	−0,5
Mai (8)	+0,1	+0,6	+0,4	−0,2	+0,1	+0,6	+0,1	−0,3	−2,2	−3,3	−2,5	−2,1
Juni (7)	+1,8	+2,4	+2,8	+2,4	+2,6	+2,6	+3,1	+2,0	+0,2	−1,0	−1,9	−1,7
Juli (10)	+1,0	+1,2	+1,4	+1,4	+1,6	+1,7	+1,2	+1,1	−0,8	−2,7	−1,9	−1,5
August (6)	+0,6	0,0	−0,1	+0,1	−0,5	−0,9	−0,4	−1,1	−2,0	−2,8	−2,0	−1,8
September (4)	+2,0	+2,2	+2,8	+2,8	+2,9	+2,5	+2,3	+2,0	+1,3	0,0	0,0	+0,8
October (2)	+2,1	+2,2	+2,1	+2,0	+2,3	+2,3	+2,9	+2,9	+2,3	+1,1	+1,0	+0,8

4h Abends.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1h	2h	3h	*4h	5h	6h
März (1)	+2,5	+2,8	+3,1	+3,3	+3,9	+3,3	+0,2	+0,9	+0,8	+0,3	−2,3	−1,2
April (2)	+2,5	+2,8	+2,7	+2,5	+2,4	+2,9	+3,3	+3,0	+1,9	+0,6	0,0	+0,4
Mai (8)	+2,4	+2,4	+2,4	+2,4	+2,4	+3,0	+3,0	+3,1	+2,7	−0,2	−1,4	−0,8
Juni (7)	+1,8	+2,4	+2,8	+2,4	+2,6	+2,6	+3,1	+2,0	+0,2	−1,0	−1,9	−1,7
Juli (9)	+0,4	+0,5	+1,2	+1,4	+1,1	+1,0	+1,4	+1,4	+1,4	−2,1	−2,9	−2,3
August (7)	+2,6	+2,7	+2,5	+2,4	+1,9	+2,1	+2,1	+2,0	+0,9	−0,5	−1,8	−1,0
September (1)	−1,3	−1,9	−2,2	−3,3	−3,3	−4,3	−4,2	−4,0	−3,9	−4,9	−3,2	−6,4

5h Abends.

	1h	2h	3h	4h	*5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h
März (1)	−2,4	−2,0	−1,8	−1,9	−0,9	−1,8	−1,3	−0,9	−0,3	−0,1	+0,1	+0,2
April (3)	+1,7	+1,7	+1,5	+1,3	−0,6	−3,4	−1,0	+0,3	0,0	+0,2	+0,3	+0,2
Mai (6)	+2,1	+2,1	+2,1	+0,5	−0,7	−1,2	−0,6	−0,2	−0,3	−0,4	−0,5	−0,6
Juni (10)	+1,6	+2,4	+2,4	+1,7	−0,9	−1,9	−1,4	−0,5	−0,1	+0,1	+0,3	+0,4
Juli (6)	+2,8	+2,7	+2,7	+2,5	+0,1	−1,9	−1,1	−0,2	+0,6	+0,6	+0,3	+0,4
August (8)	+2,7	+2,9	+2,6	+1,5	−0,5	−0,9	−0,4	+0,1	+0,3	+0,4	+0,9	+1,0
September (3)	+1,4	+0,9	+1,2	+0,9	−0,8	−0,4	0,0	+0,2	+0,5	+0,6	+0,5	+0,6
October (1)	+2,0	+2,1	+1,9	+2,1	−0,7	+0,3	+0,6	+1,3	+1,3	+1,5	+0,5	−0,2

6h Abends.

	1h	2h	3h	4h	5h	*6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h
Mai (6)	+0,5	+0,6	+0,8	+0,5	0,0	−0,8	−1,3	−1,2	−0,7	−0,4	−0,1	+0,1
Juni (7)	+1,6	+2,4	+2,6	+1,8	+0,4	−0,9	−1,3	−0,4	−0,2	0,0	0,0	+0,1
Juli (7)	+2,2	+2,2	+1,9	+2,5	+1,9	+0,4	0,0	+0,1	+0,3	+0,5	+0,7	+0,5
August (6)	+1,4	+1,1	+1,0	+0,9	+0,5	−0,7	−1,6	−0,9	−0,6	−0,2	+0,3	+0,3
September (2)	+2,0	+1,9	+2,0	+1,2	+0,9	−1,0	0,0	−0,1	−0,2	−0,2	−0,2	−0,2

7h Abends.

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	*7h	8h	9h	10h	11h	12h
April (2)	0,0	+0,4	+0,1	−0,4	−0,0	−0,6	−1,3	−1,5	−0,8	−0,6	−0,4	0,0
Mai (4)	+3,1	+2,8	+2,5	+3,0	+3,0	+2,7	+1,6	+1,4	+2,2	+2,0	+2,2	+2,0
Juni (1)	−0,9	+0,1	+1,2	−0,1	−0,4	−0,4	−3,6	−2,2	−0,9	−1,2	−2,6	−2,2
Juli (2)	0,0	+0,7	+1,0	+0,1	+0,9	+0,6	+0,2	0,0	+0,4	+0,4	+0,2	+0,2
August (2)	+2,2	+3,2	+2,4	+3,7	+3,0	+2,7	+2,4	+1,2	+1,2	+1,4	+1,8	+2,3

8h Abends.

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	*8h	9h	10h	11h	12h
April (3)	+3,4	+3,8	+4,5	+4,9	+5,2	+4,2	+3,8	+3,9	+3,1	+3,5	+3,3	+3,7
Mai (1)	+4,0	+3,9	+5,6	+4,9	+4,7	+4,9	+4,7	+1,7	+2,0	+2,2	+2,8	+2,3
Juni (2)	+3,8	+3,4	+4,0	+3,9	+4,9	+5,3	+2,9	+1,4	+2,4	+2,3	+1,8	+1,7
Juli (8)	+1,4	+1,7	+0,8	+1,6	+1,1	+0,7	+0,8	+0,2	−0,7	0,0	0,0	+0,1
August (10)	+3,3	+3,1	+2,8	+2,1	+2,5	+1,9	+2,1	+2,3	+1,5	+1,9	+2,0	+2,0
September (1)	+2,0	+1,6	+1,4	+0,8	+0,5	+0,5	+1,0	+0,9	+1,7	+2,4	+1,3	+1,7

9h Abends.

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	*9h	10h	11h	12h
Juni (2)	+3,6	+2,5	+2,9	+3,2	+2,5	+2,1	+1,5	+2,0	+0,4	+0,5	+0,9	+0,2
Juli (2)	+6,3	+4,5	+5,5	+5,5	+4,8	−0,1	+2,1	+2,6	+3,0	+1,5	+1,9	+2,3
August (3)	+5,7	+5,3	+5,7	+4,8	+5,0	+4,9	+4,3	+3,9	+3,9	+2,7	+2,8	+2,8
September (1)	+2,3	+3,5	+4,0	+3,6	+3,0	+2,4	+2,6	+2,8	+3,5	+5,1	+4,3	+4,1

10h Abends.

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	*10h	11h	12h
Juni (4)	+0,5	−1,4	0,0	+0,2	+0,4	+0,6	+0,6	+0,6	+0,7	+0,8	+0,3	+0,5
Juli (2)	−0,1	−0,7	+0,8	+0,4	−1,9	−2,0	−0,8	+0,3	+0,7	+1,1	+1,5	+2,1
August (2)	+2,6	+2,4	+3,0	+3,4	+3,8	+3,6	+3,8	+3,6	+3,3	+3,0	+2,9	+2,9
September (1)	+3,4	+3,7	+4,2	+4,3	+3,7	+2,8	+3,8	+4,0	+3,7	+3,8	+1,7	+2,4

11h Abends.

	7h	8h	9h	10h	*11h	12h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Mai (2)	+2,9	+2,7	+2,5	+2,3	+2,5	+2,7	+2,4	+2,7	+2,7	+2,6	+3,0	+3,4
Juni (2)	−0,3	+0,2	+0,5	+0,9	+0,8	+0,8	+0,5	+0,5	+0,6	+0,8	+0,9	+1,0

12h Nachts.

	7h	8h	9h	10h	11h	*12h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Mai (1)	+3,6	+3,5	+3,9	+3,3	+3,9	+2,7	+3,0	+2,7	+3,2	+3,4	+3,3	+2,7
August (1)	+5,6	+5,0	+4,5	+3,9	+5,1	+4,8	+3,8	+3,4	+3,4	+3,4	+3,2	+3,0

1h Morgens.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	*1h	2h	3h	4h	5h	6h
September (2)	+1,4	+1,7	+2,0	+1,8	+1,9	+1,5	+2,0	+1,7	+1,3	+1,0	+1,1	+0,9

2h Morgens.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1h	*2h	3h	4h	5h	6h
September (1)	+2,6	+2,2	+2,0	+1,8	+1,7	+2,1	+2,6	+2,5	+2,9	+2,0	+3,0	+3,0

3h Morgens.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1h	2h	*3h	4h	5h	6h
Juli (2)	+4,4	+3,6	+3,1	+3,3	+2,8	+3,0	+2,3	+2,7	+2,8	+2,2	+1,2	+0,1
August (2)	+4,5	+3,6	+3,0	+2,7	+2,3	+2,3	+2,3	+2,0	+2,4	+2,1	+2,0	+1,8

4h Morgens.

	7h	8h	9h	10h	11h	12h	1	2h	3h	*4h	5	6h
Juni (1)	+6,7	+6,0	+5,9	+5,6	+5,4	+5,0	+4,8	+6,3	+5,7	+5,0	+4,4	+4,2
August (1)	+3,2	+2,3	+3,0	+3,6	+3,6	+3,6	+3,7	+3,3	+3,2	+3,1	+2,3	+1,6

5h Morgens.

	1h	2h	3h	4h	*5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	12h
April (1)	+0,9	+0,4	+0,7	+1,8	+1,9	+0,5	−0,7	−0,1	−0,7	−0,3	+0,8	+0,2
September (1)	+2,6	+2,5	+2,9	+3,0	+3,0	+3,0	+2,8	+2,2	+1,7	+1,5	+0,8	+0,7

7h Morgens.

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	*7h	8h	9h	10h	11h	12h
März (2)	+5,1	+5,1	+4,3	+3,6	+3,8	+3,2	+2,1	+0,7	+0,6	+0,7	+0,3	+0,1
Juni (1)	+5,9	+6,2	+6,6	+7,0	+6,7	+5,2	+3,7	+1,2	−0,5	−0,8	−0,5	+0,9

8h Morgens.

	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	*8h	9h	10h	11h	12h
Juli (1)	−1,8	+0,5	+0,4	0,0	−0,4	−1,0	−1,0	−6,2	−4,2	−4,1	−3,8	−6,8
August (1)	+1,9	+1,3	+1,4	+1,6	+0,8	+2,0	+1,8	0,0	−1,5	−1,0	+2,1	+2,8

Besonders grofs ist die Depression der Temperatur bei Gewittern, welche mit Hagel verbunden sind. Ich gebe deshalb in der folgenden Zusammenstellung die beobachteten Temperaturen zur Zeit des Ungewitters und eine Stunde vorher und nachher. Bei einigen Hagelwettern trat eine Depression schon vor dem Ausbruche ein; ich habe bei solchen die Temperatur für mehrere Stunden beigefügt, übrigens stets die Angabe zur Stunde des Ausbruches des Gewitters selbst mit einem Sternchen bezeichnet.

Therm. Reaum.

	2^h vorher	1^h vorher	Ausbruch	1^h nachher	2^h nachher
		1^h Abends.			
1857. 3. Juli		16,0	*16,4	11,5	
		2^h Abends.			
1849. 4. Mai		13,6	*13,2	12,4	
7. Juni		22,0	*22,5	13,1	
24. Sept.		14,1	*13,0	12,0	
1856. 11. Juli		12,7	*10,4	12,8	
		3^h Abends.			
1843. 4. Mai	13,3	6,8	* 7,8	8,8	
21. Mai		16,0	*15,7	9,9	
1845. 20. Mai		7,8	* 4,2	5,9	
1855. 16. Mai		11,5	* 9,6	7,3	
		4^h Abends.			
1844. 19. Mai		16,0	*15,8	9,5	
1850. 8. Sept.		8,5	* 7,0	8,0	3,5
1854. 9. Juni		10,5	* 7,5	8,2	
1855. 26. August		21,5	*20,3	14,4	
1858. 9. Juli		17,7	*15,9	11,1	
1859. 8. Juli		21,2	*12,7	13,7	
		5^h Abends.			
1846. 18. Sept.		14,0	*10,4	10,5	
1848. 19. Juni		19,6	*11,6	12,3	
1849. 20. Juli		15,5	*14,5	10,8	
1854. 23. Mai		16,5	*16,0	9,6	
11. Juli		18,6	*12,1	14,4	
1857. 6. Sept.		17,0	*14,2	12,6	
1858. 2. Juni		20,4	*20,0	10,5	

	2h vorher	1h vorher	Ausbruch	1h nachher	2h nachher
		6h Abends.			
1844. 25. Juni	20,4	14,9	*14,4	11,7	
1845. 12. Mai		9,3	* 8,6		6,6
1855. 15. Mai		9,5	* 4,9	4,6	
1856. 15. Juni		17,4	*12,9	12,6	
		7h Abends.			
1844. 20. Juli		10,3	*	7,9	
		8h Abends.			
1843. 13. Juli		16,1	*14,0	10,8	
1848, 7. Juni	20,5	16,1	*14,7	13,9	
		3h Morgens.			
1844. 8. August		11,3	*	10,1	
		7h Morgens.			
1845. 29. März		3,8	* 3,1	1,2	
		12h Mittags.			
1843. 3. April		11,5	* 8,4	10,5	
1853. 20. Mai		10,0	*11,5	5,8	

Was einen Zusammenhang der Gewittererscheinungen mit dem Barometerstande betrifft, so ist von Hrn. Dr. Prestel (»Der Barometerstand und die barometrische Windrose Ostfrieslands«) die folgende Regel, welche auch Hr. Prof. Buijs-Ballot (»*Eenige Regelen voor Aanstaande Weersveranderingen etc.*«) bestätigt gefunden hat, aufgestellt worden.

»Wenn an einem Orte die Temperatur jeweilig über die mittlere hinausgeht, so kommt ein Gewitter allemal dann zum Ausbruch, wenn der Barometerstand bei seinem Uebergange von einem Maximum zu einem Minimum, oder umgekehrt von einem Minimum zu einem Maximum sich so weit verändert hat, dafs er mit dem mittleren Barometerstande des Beobachtungsortes nahezu übereinstimmt.«

Die Ausführung der hierher bezüglichen Untersuchungen mit den Münchener Beobachtungen behalte ich mir für eine weitere Gelegenheit vor.

X. *Ueber eine Methode, das Barometer und einige andere physikalische Instrumente durch Elektricität selbstregistrirend zu machen;*

von G. R. Dahlander,

Lehrer der Physik an der höheren Gewerbschule zu Gothenburg.

Ich erlaube mir hier eine meines Wissens neue Methode, Barometer und einige andere Instrumente selbstregistrirend zu machen, mitzutheilen, da sie vielleicht den Physikern von einigem Nutzen seyn dürfte.

Diese Methode beruht auf einem Princip, welches in der Hauptsache mit demjenigen übereinstimmt, welches der Construction von Bonelli's chemischen Telegraphen und Caselli's autographischen Telegraphen zu Grunde liegt, dafs nämlich in einer gewissen Weise präparirtes Papier eine Farbenveränderung an der Stelle erleidet, wo der elektrische Strom durch dasselbe gegangen ist. Wenn man nun einen selbstregistrirenden Aneroïd-Barometer konstruiren wollte, so könnte die erwähnte Methode in folgender Weise angewandt werden. An der Gradabtheilung für das Aneroïd-Barometer wird ein Bogen von Elfenbein angebracht. In das Elfenbein sind sehr kleine Metallstreifen so eingelegt, dafs dieselben ein wenig von einander entfernt liegen. An dem Metallzeiger befindet sich eine sehr feine und leichte Metallfeder, welche bei der Bewegung des Zeigers, wenn der Luftdruck sich ändert, leicht über das Elfenbein und die Metallstreifen gleiten kann. Die Breite der Feder mufs so abgepafst seyn, dafs dieselbe dem Abstande zweier in den Elfenbein-Bogen eingelegten Metallstreifen gleich ist, so dafs sie im Allgemeinen mit einem der Metallstreifen in Verbindung steht. Von jedem der Streifen geht ein Leitungsdraht aus. Die verschiedenen Drähte werden von einander isolirt und ihre Enden so angebracht, dafs sie einen metallischen Kamm bilden. Dieser Kamm drückt gegen einen Metallcylinder, dessen Oberfläche mit einem

für die Elektricität empfindlichen Papier überzogen ist. Der Cylinder wird mit einem Uhrwerk so in Verbindung gesetzt, dafs er in 24 Stunden einen Umgang beschreibt. Von einer galvanischen Säule geht der eine Leitungsdraht nach dem Cylinder, und der andere nach der Axe des Zeigers. Man sieht nun leicht ein, wie der Apparat arbeitet. An der Stelle, wo durch den jedesmaligen Luftdruck der Zeiger steht, geht ein elektrischer Strom durch den entsprechenden Leitungsdraht, und eine farbige Linie entsteht an einer gewissen Stelle auf dem Papier, beruhend auf der Lage des Zeigers und der Drehung des Cylinders, und man kann hieraus durch auf den Cylinder gezogene Generatrixen und Kreise auf den Luftdruck schliefsen, welcher zu einer gewissen Zeit stattgefunden hat.

Bei einem Quecksilber Heber-Barometer, welcher ein ziemlich weites Rohr hat, kann man eine Röhre von in den kürzeren Barometerschenkel eingesetzten Kupferdrähten anwenden. Diese Röhre müfste dadurch gebildet werden, dafs mehrere Kupferdrähte mit einander parallel gestellt, durch einen isolirenden Stoff zusammengehalten würden. Der äufsere Diameter der Röhre mufs gleich dem inneren Diameter des Barometer-Rohres seyn. Der isolirende Stoff ist an einem Punkt bei jedem Kupferdraht fortgenommen und zwar so, dafs diese Punkte in einer Schraubenlinie liegen, deren Steigung der gröfsten Amplitude für die Oscillationen des Barometers gleich ist. Die einen Enden der Kupferdrähte stehen aus dem Rohr hervor und bilden einen Kamm, welcher gegen ein Cylinder mit präparirten Papier drückt, wie vorher gesagt ist. Der eine Leitungsdraht der Säule geht in das Quecksilber hinunter, der andere steht mit dem Cylinder in Verbindung.

Dafs dieselbe Methode bei anderen Instrumenten, wie z. B. bei Haarhygrometern und Anemometern angewandt werden kann, ist deutlich.

Gothenburg den 12. November 1860.

XI. *Versuch, die verschiedene Dauer der Inductionsströme zu bestimmen; von Robert Thalén.*

(Aus d. *Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandl. f.* 1859, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Unter den Instrumenten, mit welchen die Elektricitätslehre in den letzten Jahren bereichert worden ist, hat wohl keins ein so allgemeines und wohlverdientes Aufsehen erregt, als der Ruhmkorff'sche Inductions-Apparat. Durch seine Eigenschaft, die dynamische Elektricität in statische zu verwandeln, — wie man sich kurz auszudrücken pflegt, — hat er ein neues Feld der Forschung in der Elektricitätslehre und anderen Zweigen der Physik eröffnet, auch haben sich schon wichtige technische Anwendungen mit ihm machen lassen. Es liegt jedoch in der Natur der Sache, dafs ein Instrument von so neuer Art und so complicirter Zusammensetzung, wie das genannte, noch ganz einer vollständigen Theorie entbehrt. Gewifs weifs man, worin die Ursachen der Wirkungen des Instrumentes zu suchen sind, aber quantitativ anzugeben, wieviel jede Ursache zum Effecte mitwirke, was zu wissen, — aufser seinem rein wissenschaftlichen Interesse — für die Construction des Instruments zur Erlangung von Maximum-Effecten wichtig wäre, das ist noch nicht genau ermittelt. Man kann dreist behaupten, dafs man beim Eifer, neue Erscheinungen aufzusuchen, das Studium des Instrumentes selbst ganz und gar vergessen hat, wenn man darunter eine auf strenge *Messung* gegründete Untersuchung seiner Eigenschaften versteht. Kurz gesagt, das Instrument ist bisher fast ausschliefslich benutzt worden als Elektricitätsquelle zur Hervorbringung einer Menge gewifs höchst interessanter Erscheinungen, deren Studium sich hauptsächlich anderen Theilen der Physik, namentlich der Optik, anschliefst, dagegen wenig oder gar nicht der Elektricitätslehre.

Eine vollständige Theorie des Ruhmkorff'schen Ap-

parats, könnte man vielleicht geneigt seyn zu glauben, wäre ziemlich leicht auszubilden, da W. Weber's Fundamentalgesetz für statische und dynamische Elektricität und das von Gaufs für die Magneto-Elektricität gegebene bekannt sind. Allein es ist zu bemerken, dafs wiewohl diese beiden Gesetze als Ausgangspunkt und Leitfaden bei der Untersuchung des Instrumentes dienen müssen, doch eine Menge anderer Umstände hinzukommen, welche nothwendig directe experimentelle Untersuchungen voraussetzen. Es wird hinreichen, hievon einige Beispiele anzuführen.

Die hier gebrauchten Magnete sind bekanntlich keine permanente, sondern es ist der in weichem Eisen momentan hervorgerufene und bald darauf plötzlich fortgenommene Magnetismus. Ohne mich hier aufzuhalten bei den interessanten Untersuchungen über die zweckmäfsige Form und Vertheilung der Eisenmasse in der Spirale oder bei dem von Müller zuerst nachgewiesenen und von Anderen bestätigten, aber doch vielleicht noch nicht vollständig untersuchten Factum, dafs das magnetische Moment des Eisens nicht proportional mit der magnetisirenden Kraft wächst, — gehe ich sogleich zu anderen, in Bezug auf den Magnetismus des Eisens gleich wichtigen Fragen über.

In Wirklichkeit trifft man wohl niemals ein absolut weiches Eisen an, sondern es bleibt, nach Aufhebung der magnetisirenden Kraft wohl stets eine, wenn auch unbedeutende Menge freien Magnetismus im Eisen zurück. Dennoch könnte nun gefragt werden, — vorausgesetzt wir hätten es mit vollkommen weichem Eisen zu thun — ob dieses seinen Magnetismus vollkommen momentan annehme oder abgebe, oder bestimmter: ob das magnetische Moment des Eisens sein Maximum oder Minimum vollkommen gleichzeitig erreiche mit dem Maximum oder Minimum der magnetisirenden Kraft. Wenn dieſs nicht der Fall wäre, könnte weiter gefragt werden, welche Zeit nothwendig sey, damit z. B. bei Aufhebung der magnetisirenden Kraft das magnetische Moment des Eisens von m auf Null reducirt werde, und wie sich diese Kraft ändere bei wachsender Coërcitivkraft des Eisens. Dieſs

wäre wohl wichtig zu wissen, da die Dauer und Intensität der durch den Eisenmagnetismus hervorgerufenen Inductionsströme hierauf beruht. Würde nämlich der Magnetismus des Eisens mit derselben Schnelligkeit entstehen und verschwinden mit der die Strömung in einem galvanischen Leiter entsteht und verschwindet, so wäre annehmbar, dafs das Eisen die Dauer des Inductionsstroms nicht wesentlich verschieden macht von dem, was sie bei der reinen Volta-Induction ist. Dafs jedoch eine Verschiedenheit wirklich stattfindet, das zeigen schon die von Rijke gemachten Untersuchungen der Extraströme [1]), deren Gesetze, bei Anwesenheit von Eisenkernen in der Inductionsspirale, bedeutende Abänderungen erleiden gegen das, was sie ohne Anwendung von Eisen sind. Wenn aber die Schnelligkeit, mit der das Eisen seinen Magnetismus annehmen und verlieren kann, beim Ruhmkorff'schen Apparat in Betracht kommt, wie schnell darf man eigentlich die Stromwechsel aufeinanderfolgen lassen? Man sieht leicht, dafs, wenn man diese in unendlich nahe liegenden Zeitintervallen aufeinanderfolgen liefse, das Eisen zuletzt keine merkbare inducirende Wirkung mehr ausüben würde.

Um jedoch die durch die Eisenmagnet-Induction entstehenden Inductionsströme mit vollem Erfolg studiren zu können, ist es wichtig, zuerst diejenigen näher kennen zu lernen, welche blofs von Volta-Induction herrühren. Während meines Aufenthalts bei Professor W. Weber in Göttingen unternahm ich versuchsweise und unter seiner Leitung die Frage zu lösen, welcher Zusammenhang bei der reinen Volta-Induction stattfinde zwischen der Dauer des Inductionsstromes und der Schnelligkeit der Intensitäts-Aenderungen in dem inducirenden Strom. Obwohl es mir nicht glückte, die Frage zur Lösung zu bringen, so wage ich es doch hier, den Gang meiner Untersuchung darzulegen, um zu zeigen, worin die Schwierigkeiten eigentlich liegen und wie weit es mir gelang, sie zu besiegen.

1) Pogg. Ann. Bd. CII, S. 481.

Als nähere Andeutung der zur Untersuchung aufgestellten Frage mag folgendes dienen.

Allgemein bekannt ist, dafs die Intensitäts-Aenderung eines elektrischen Stroms in einem Leiter einen elektrischen Strom in einem benachbarten, in sich geschlossenen Leiter hervorruft, und dafs die elektromotorische Kraft des inducirten Stroms proportional ist der Intensitäts-Aenderung in dem inducirenden Strom, was Weber auf rein theoretischem Wege gezeigt hat. Geschieht diese Intensitäts-Aenderung in der Zeit τ, und ist t die Dauer des entsprechenden Inductionsstroms, so hätte man auf experimentellem Wege zu untersuchen, *ob eine Aenderung in τ eine Aenderung in der Stromesdauer t mit sich führe*, und, wenn dieſs wirklich der Fall wäre, müfste ferner untersucht werden, *welche Relation zwischen beiden Aenderungen existire.*

Um die Intensitäts-Aenderung so grofs wie möglich zu machen, müfste man den galvanischen Strom unterbrechen und dabei einen Apparat anwenden, welcher den Strom das eine Mal schneller, und das andere Mal langsamer unterbricht, damit eine Aenderung in τ hervorgebracht werde. Die entsprechenden Werthe von t müfsten aus directen Beobachtungen der elektromagnetischen und elektrodynamischen Wirkungen des Inductionsstromes bestimmt werden.

Beim ersten Anblick scheint nun die gröfste Schwierigkeit in der Bestimmung von t zu liegen und gar nicht in der Hervorbringung einer Aenderung von τ, welche blofs einige einfache mechanische Anordnungen voraussetze. Dennoch soll sogleich gezeigt werden, dafs man bei Bestimmung von t auf keine eigentlichen Schwierigkeiten stöfst, und wie weit dieſs auch bei der Hervorbringung von Aenderungen in τ der Fall sey, wird sich beim Fortgang der Untersuchung zeigen.

Ich schreite nun zur näheren Angabe der Beobachtungsmethode bei Bestimmung von t, und darauf zur Beschreibung der übrigen instrumentellen Anordnungen, um sodann die Versuche selbst in der Ordnung anzuführen, in welcher sie angestellt wurden.

Gleichzeitig mit der Beschreibung des zur Prüfung der elektrodynamischen Gesetze Ampère's construirten Dynamometers gab Weber eine Methode zur Messung der Dauer und der Intensität momentaner Ströme. Für das Uebrige auf seine Abhandlung verweisend [1]), bin ich doch genöthigt kurz anzugeben, worin diese Methode bestehe. Der Strom wird durch ein gewöhnliches Galvanometer und das besagte Dynamometer geleitet, und an beiden Instrumenten der erste Ausschlag beobachtet. Nennen wir a und b diese Ausschlagsweiten, i die Stromstärke des momentanen Stroms, dt ein Zeitelement, k und k_1 Constanten, bezüglich auf jedes Instrument, so ist
für das Galvanometer

$$a = k\int_0^t i\,dt,$$

für das Dynamometer

$$b = k_1\int_0^t i^2\,dt$$

oder, angenommen, dafs i von t unabhängig sey, ganz einfach

$$a = kit$$
$$b = k_1 i^2 t$$

woraus

$$t = c\frac{a^2}{b}$$

und

$$i = c_1\frac{a}{b}$$

wo c und c_1 Constanten sind. Wie diese Constanten bestimmt werden, ist in besagter Abhandlung näher angegeben, und, wenn deren Werthe bekannt geworden, hat man t und i ausgedrückt in absolutem Maafs.

1) W. Weber's elektrodynamische Maafsbestimmungen Bd. I, S. 284 in den Abhandl. d. K. Sächs. Gesellschaft der Wiss. Bd. I (Auszugsweise in den Ann. Bd. 73, S. 215.)

Das einzige Bedenken, welches entstehen könnte, wäre: inwiefern man bei Ausführung der Integration berechtigt sey, i als unabhängig von t anzusehen. Eher sollte man geneigt seyn, eine Relation zwischen ihnen zu vermuthen, und man kann dabei anfangs annehmen

$$i = \alpha - \beta t \qquad \text{woraus } t = \tfrac{4}{3}\, c \,.\, \frac{a^2}{b}.$$

Für $i = \alpha - \beta t^2$ wird $t = \frac{6}{5}\, c \,.\, \frac{a^2}{b}$

und für $i = \alpha - \beta t + \gamma t^2$ wird $t = \frac{9}{5}\, c \,.\, \frac{a^2}{b}$;

mit einem Wort, man sieht, dafs bei diesen einfachen Relationen zwischen i und t *gröfsere* Werthe von t erhalten werden, als wenn man ganz einfach i als unabhängig von t ansieht. Der bei Annahme von Unabhängigkeit zwischen i und t erhaltene Werth von t ist folglich ein Minimum-Werth der Dauer des Inductionsstroms und dieser ist es natürlicherweise, den kennen zu lernen uns am meisten und am ersten interessirt.

Obgleich es hier, wie bei allen physischen Untersuchungen sein besonders grofses Interesse hat, die Resultate in *absolutem* Maafse ausgedrückt zu erhalten, was nothwendig wird, um Messungen vergleichen zu können, die zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Verhältnissen gemacht sind, bei welchen man nicht ganz dafür einstehen kann, dafs alle einwirkenden Ursachen völlig unverändert blieben, so genügte es doch hier zu meinen Versuchen, wobei es eigentlich nur auf eine Ausspähung des Gebietes ankam, *relative* Messungen anzustellen. Es ist also hinreichend, statt des absoluten Werths von t, den ihm proportionalen $\frac{a^2}{b}$, und, statt des absoluten Werths von i, den proportionalen $\frac{a}{b}$ anzugeben; schon aus diesen Gröfsen läfst sich schliefsen, in wie weit eine Gesetzlichkeit stattfinde zwischen der Dauer des Inductionsstroms und der Schnelligkeit der Stromveränderung, durch welche die

Induction geschieht. Es versteht sich von selbst, dafs auch die *Schnelligkeit* der Stromveränderung nicht braucht in absolutem Maafse angegeben zu seyn, sondern in analoger Weise durch eine ihr proportionale Zahl ausgedrückt werden kann.

2. In Bezug auf die Anordnung der Mefs-Instrumente mag folgendes gesagt seyn. Um durch die Beobachtungsmethode selbst solche Fehler zu eliminiren, welche aus den Variationen der erdmagnetischen Declination, der magnetischen Beschaffenheit des Lokals u. s. w. entspringen konnten, war ein *Commutator*, eingefügt sowohl beim Galvanometer als beim Dynamometer, und es bedurfte also einer Combination der Beobachtungen an vier Inductionsströmen, um eine vollständige Gruppe zu bilden. Ferner mufste darauf gesehen werden, dafs jedes Instrument sich in vollständiger Ruhe befand, wenn der Inductionsstofs geschah; im anderen Falle mufsten nächst vorhergehende Elongationen beobachtet, und wegen der schon vorhandenen Bewegung die gehörige Correction angebracht werden. Das Galvanometer, ein Weber'sches transportables Magnetometer, versehen mit einem Multiplicator, besafs einen besonders starken Dämpfer von Kupfer, so dafs es keiner besonderen Operation bedurfte, um die Nadel schnell in Ruhe zu bringen. (Siehe Note I, am Schlufs.) Beim Dynamometer, dessen *Decrementum logarithmicum* so klein war, dafs die Bifilar-Rolle, wenn sie frei zu schwingen anfing, ihre Bewegung stundenlang fortsetzte, mufste man zu einem künstlichen Mittel greifen, um die Bewegung zu hemmen. Ein solches ist auch leicht zu finden. Man braucht nur eine schwache Hülfssäule anzuwenden und durch den Strom, indem man ihn in der einen Rolle auf passende Weise commutirt, ein Drehungsmoment ausüben lassen, das entgegengesetzt ist der Bewegung, welche die Bifilar-Rolle schon hat. Ist die Empfindlichkeit des Instrumentes grofs, so wird dessen statische Richtkraft so klein, dafs schon die geringste Kraft im Stande ist, die Rolle aus der Gleichgewichtslage zu treiben. Aber

dann macht es auch Schwierigkeit, sie vollkommen zur Ruhe zu bringen. Es dürfte jedoch nicht nöthig seyn, auf die hiebei erforderlichen Anordnungen näher einzugehen, denn sie gehören zu dem, was dem Gutdünken eines jeden Experimentators überlassen bleiben mufs. Bei dem von mir zuerst angewandten Dynamometer machte die Bifilar-Rolle niemals gröfsere Bogen als 0,2 Scalentheile; bei dem später benutzten Instrumente überstiegen sie nicht 1 Scalentheil.

Als allgemeines Schema für alle nachstehenden Versuche kann Folgendes gelten. Wir haben zwei Ketten, die inducirende und die inducirte. In der ersteren befinden sich das Galvanometer, die Tangentenbussole, der Strom-Unterbrecher und die inducirende Spirale; in der letzteren: Die Inductionsspirale, das Galvanometer und Dynamometer. Um genau die Beobachtungen auszuführen, sind vier gleichzeitige Ablesungen erforderlich, nämlich: 1) an der Tangentenbussole zur Messung der Stromstärke, im Augenblick vor der Strom-Unterbrechung, 2) am Strom-Unterbrecher, um die Schnelligkeit der Stromveränderungen zu bestimmen, 3) am Galvanometer und 4) am Dynamometer; es sind dazu wenigstens drei Beobachter erforderlich, einer bei jedem der galvanischen Messungs-Instrumente. Allenfalls können die Beobachtungen an der Tangentenbussole fortfallen, aber Galvanometer und Dynamometer müssen stets *gleichzeitig* beobachtet werden. Mir stand kein Gehülfe bei den Beobachtungen zu Gebote und daher war ich genöthigt erst das Galvanometer und dann das Dynamometer abzulesen, was hier ohne sonderlich grofsen Schaden geschehen konnte. Gewifs geht dabei der erste Ausschlag am Dynanometer verloren, allein mit Hülfe des für dieses Instrument bekannten *Decrementum logarithmicum* kann man die erste Ausschlagsweite berechnen, wenn man nur mehre der darauf folgenden beobachtet. Ist das *Decrementum logarithmicum* klein, wie es hier wirklich der Fall war, so kann man bei einer vorläufigen Untersuchung, statt der ersten Ausschlagsweite, sich ganz einfach mit der Hälfte der nächst folgenden

Amplitude begnügen. Der Unterschied ist unbedeutend, zumal für die in Rede stehende Untersuchung. Handelt es sich darum, die beobachteten Gröfsen in absolutem Maafse auszudrücken, so müfste man auf weit strengere Weise verfahren.

Uebrigens mag bemerkt seyn, dafs die galvanischen Instrumente mit Spiegeln versehen waren und die Beobachtungen nach der allgemeinen Gauss'schen Methode mit Anwendung von Fernröhren und Scalen angestellt wurden. Die Scalen waren in Millimeter getheilt und der horizontale Abstand der Scale von dem Spiegel stets gröfser als 1200 Millim., öfters fast 2000 Millim.

3. In dem bereits Angeführten ist mehr als hinreichend angedeutet worden, dafs jedes Mal blofs *ein* Inductionsstofs angewandt wurde, und dafs dieser von Stromes-Oeffnung herrührte. Man darf sich deshalb in dem Folgenden über die so besonders kleinen Ausschläge des Galvanometers und Dynamometers nicht wundern. Sicher hätten, zur Vergröfserung des Effects, mehre auf einander folgende Inductionsstöfse angewandt werden können; allein man sieht leicht, dafs zwischen zwei consecutiven, aus Strom-Oeffnung entstehenden Inductionsströmen ein aus Strom-Schliefsung entstehender liegt. Da das Product it für beide Ströme numerisch gleich ist, die Stromes-Richtung aber entgegengesetzt, so erhält man dabei, wenn die Ströme einander schnell und ununterbrochen folgen, am Galvanometer *gar keinen Ausschlag*, oder auch, wenn die Ströme in etwas längeren Intervallen aufeinander folgen, die von Poggendorff genannte »doppelsinnige Ablenkung«. Im Dynamometer addiren beide Ströme ihre Wirkungen. Nun hätte man sicher durch eine mechanische Einrichtung den einen Strom ganz ausschliefsen können, um an beiden Instrumenten grofse Ausschläge zu erhalten; allein mein erstes Streben ging darauf, die Phänomene unter möglichst einfachen Verhältnissen zu erhalten, und die ohnedies schon hinreichend vorhandenen Schwierigkeiten nicht durch complicirte mechanische Einrichtungen zu vermehren.

4. Der erste Versuch wurde gemacht mit einer kleinen Inductionsrolle, die zu einem Rotations-Inductions-Apparat gehörte, aus welchem der Eisenkern fortgenommen war. Der Strom wurde durch einen von Kohlrausch construirten Pendel-Apparat unterbrochen. An der Pendelstange waren, über und unter der Drehungsaxe, verschiebbare Bleigewichte und durch Aenderung ihrer gegenseitigen Lage konnte die Schwingungszeit von $\frac{1}{2}$ bis 3 Sekunden verändert werden. Winkelrecht von der Drehungsaxe, welche durch ihre metallene Unterlage in leitender Verbindung mit dem einen Poldraht stand, ging ein Messingarm herab und tauchte in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs, in welchem der andere Poldraht endete. Das Quecksilbergefäfs war so gestellt, dafs der Strom unterbrochen ward, wenn das Pendel durch seine Gleichgewichtslage ging.

Als Beispiel mögen folgende Gruppen dienen, eigentlich blofs, um die Gröfse der beobachteten Ausschläge zu zeigen. Für das Galvanometer ist die Ausschlagsweite a angegeben, für das Dynamometer dagegen die ganze Amplitude oder die doppelte Ausschlagsweite $2b$, beide ausgedrückt in beobachteten Scalentheilen.

Galvanom. a	Dynamom. $2b$	Galvanom. a	Dynamom. $2b$
10,75	1,3	11,1	1,85
11,2	1,4	11,2	1,25
11,45	1,35	11,0	1,7
11,45	1,3	11,2	1,6
Mittel 11,21	1,34	11,12	1,55

Diese zwei Reihen entsprechen den beiden einander ungleichsten Schnelligkeiten der Strom-Unterbrechung, welche mit dem genannten Pendel-Apparat erhalten werden können. Es wurden eine Menge von Versuchsreihen angestellt und die dabei erhaltenen Resultate waren den vorhergehenden vollkommen analog. Aber die daraus erhaltenen Werthe für die der Stromdauer proportionale Gröfse $\frac{a^2}{b}$ entsprachen

nicht in regelmäfsiger Weise den verschiedenen Schnelligkeiten der Strom-Unterbrechung. Indefs konnte solches aus so äufserst kleinen Elongationen auch wohl nicht mit Fug erwartet werden. Man sieht leicht, dafs andere Instrumente angewandt werden mufsten, mochte nun der Fehler in der geringeren Kraft des Inductions-Apparats oder in der geringen Empfindlichkeit der Mefs-Instrumente liegen; vielleicht auch, dafs man beides zu fürchten hatte.

5. Zuvörderst kam es darauf an, einen stärkeren Inductions-Apparat anzuschaffen, und dabei führte ich einen von Prof. Weber angegebenen Vorschlag aus, der sich eben so sehr durch Einfachheit als Sinnreichheit auszeichnet. Er besteht in Folgendem. Ein Kupferrohr wird kreisförmig gebogen, und darin seiner ganzen Länge nach ein Einschnitt gemacht. Durch diese solchergestalt gewonnene Oeffnung wird ein feiner übersponnener Kupferdraht eingelegt, welcher eine bedeutende Anzahl Windungen in dem Rohre machen kann, ehe er es gänzlich füllt. Die Röhre selbst, deren beide Enden so weit von einander standen, dafs eine metallische Berührung zwischen ihnen nicht stattfinden konnte, diente als Leitungsdraht für den galvanischen Strom, durch dessen Unterbrechung der Strom in dem in die Röhre gelegten und mit den Mefsinstrumenten verbundenen feinen Draht inducirt werden sollte. Zur vollständigen Isolirung war ein breites Seidenband in die Röhre gelegt und somit zwischen dieser und dem Inductionsdraht eine isolirende Wand gebildet. Ich construirte drei solcher Ringe von folgenden Dimensionen: Ringdurchmesser über 1000 Millim., innerer Durchmesser der Röhre über 8 Millim., Metalldicke 1 Millim. Länge des Inductionsdrahts aller drei Ringe zusammen betrug etwa 880 000 Millim. Jeder Ring bot dem galvanischen Strom einen Querschnitt, entsprechend einem Draht von 4 Millim. Durchmesser. Da man nach den Grundgesetzen der Volta-Induction die gröfste elektromotorische Kraft bekommt, wenn die Drähte, der inducirende und der inducirte, parallel sind und der Abstand zwischen ihnen so

klein wie möglich ist, so scheinen hier alle zur Erlangung eines starken Inductionsstroms erforderlichen Bedingungen erfüllt zu seyn. Ferner mufs bemerkt werden, dafs dieser Inductions-Apparat besonders geeignet ist, wenn es sich um Messungen handelt, denn die grofse Einfachheit des Apparats giebt der Hoffnung Raum, dafs man seine Wirkung ohne grofse Schwierigkeiten dem Calcul unterwerfen könne.

Da sonach Alles zum Vortheil dieses Inductions-Apparats zu sprechen scheint, wird man sicher nicht ohne Verwunderung sehen, dafs der 880 Meter lange Inductionsdraht der drei verknüpften Ringe folgende äufserst schwache Elongationen gab

	Galvanometer	Dynamometer
	a	$2b$
	15,1	4,5
	17,3	5,0
	16,3	5,2
	15,5	4,4
Mittel	16,05	4,77.

Also ein wenig stärkerer Inductionsstrom als von der ersten Inductionsrolle. Die drei unter sich parallelen Ringebenen standen ungefähr 50 Millim. auseinander und der galvanische Strom hatte bei den vorhergehenden Versuchen *gleiche* Richtung in allen Ringen. Wurde der Strom in *einem* der Ringe umgekehrt, so war die Bewegung im Dynamometer kaum merkbar. Dieſs zeigte, dafs jeder der Ringe nicht blofs in seinem eigenen Inductionsdraht, sondern auch in dem der andern einen Strom inducirte, und dafs folglich, um einen ganz reinen Effect zu erhalten, die Ringe in einen bedeutend gröfseren Abstand von einander als bisher versetzt werden mufsten. Ich unternahm eine Messung über den Einfluſs, welchen ein Ring auf den Inductionsdraht des anderen bei verschiedenen Abständen ausübte, und um einen ungefähren Begriff von dieser gegenseitigen Einwirkung zu geben, will ich Folgendes mittheilen.

Drei Ringe.				Zwei Ringe.			
Abstand zwisch. d. Ring-ebenen.	Galvan. a	Dynam. $2b$	Intensität $\frac{b}{a}$	Abstand zwisch. d. Ring-ebenen.	Galvan. a	Dynam. $2b$	Intensität. $\frac{b}{a}$
55mm	11,20	2,65	0,1183	13mm	7,59	1,05	0,0692
100	9,51	1,95	0,1022	28	6,97	0,89	0,0638
150	8,86	1,48	0,0835	45	6,20	0,79	0,0637
150	9,30	1,59		88	5,38	0,69	0,0641
300	7,81	1,20	0,0751	165	4,91	0,59	0,0601
620	6,51	0,83	0,0623	500	4,10	0,37	0,0451
				1500	3,75	0,29	0,0387

Diese Reihen, obwohl sie wegen der kleinen Elongationen beim Dynamometer keine grofse Genauigkeit besitzen können [1]), zeigen doch mehr als hinreichend, dafs ein Ring einen Strom in dem Draht des anderen inducirt, sobald der Abstand zwischen den Ringen nicht bedeutend ist. Man findet diefs beim ersten Blick aus den in der 3. und 4. Columne angegebenen Werthen von a und $2b$, so wie aus dem Quotienten $\frac{b}{a}$, welcher der Intensität des Inductionsstrom proportional ist. Dieser Quotient enthält einen *constanten* Theil, herrührend von der Induction eines jeden Ringes auf seinen eigenen Inductionsdraht, und einen mit dem Abstand zwischen den Ringebenen *veränderlichen* Theil, welcher von der gegenseitigen Einwirkung der Ringe auf die Inductionsdrähte der anderen abhängt. Wollte man auch, um eine möglichst elementare Wirkung zu erhalten, den letztgenannten Theil der Induction aufheben, was leicht geschehen könnte, wenn man z. B. nur die drei Ringebenen winkelrecht gegen einander stellte, so sieht man doch aus der vorhergehenden Reihe, dafs die zurückbleibende Induction so schwach war, dafs keine mefsbare Elongation am

1) Ueberdiefs müfste hier die Intensität des galvanischen Stroms durch gleichzeitige Beobachtungen an der Tangentenbussole bestimmt werden; aber eine nähere Maafsbestimmung bei dieser übrigens interessanten Frage lag nicht in dem Plane meiner Arbeit.

Dynamometer erhalten werden konnte. Ungeachtet das hier angewandte Princip der Construction des Inductions-Apparats ohne alle Frage das vollkommen richtige ist, so zeigt sich doch, dafs eine bedeutende Anzahl Ringe erforderlich wäre, um in der vorliegenden Frage ein Resultat zu erhalten. Defsungeachtet lehrt uns das Vorhergehende, wie äufserst complicirt die Wirkung in den gewöhnlichen Inductions-Apparaten ist, da darin nicht blofs *ein* Draht eine Induction auf *einen* benachbarten Draht ausübt, ja nicht *ein* Draht auf ein *System* von Drähten, wie hier bei den Ringen, sondern ein ganzes *System* von Drähten auf ein anderes Drahtsystem.

6. Um in meiner eigentlichen Untersuchung weiter zu gehen, nahm ich nun einen Inductionsapparat der gewöhnlichen Art, construirt von Stöhrer nach Poggendorff's Vorschlag. Hinsichtlich der Beschreibung desselben verweise ich auf Poggendorff's Annalen Bd. 98, S. 104, womit dieser Apparat vollkommen übereinstimmt. Die Eisendrähte wurden herausgenommen, Condensator und Strom-Unterbrecher abgesondert. Mit diesem Inductionsapparat erhielt ich Elongationen, die gegen die früheren bedeutend grofs genannt werden mufsten. Aber nichts desto weniger glaubte ich die Mefs-Instrumente so empfindlich wie möglich halten zu müssen. Beim Galvanometer bedurfte es dessen jedoch nicht, desto mehr aber beim Dynamometer. Dieses Instrument zeigte jedoch, — eigen genug (Siehe Note II am Schlufs) — keinen höheren Grad von Empfindlichkeit annehmen zu können, als den es schon besafs, und deshalb mufste ich mich bis auf Weiteres mit diesem begnügen.

Als Beispiel der Elongationsgröfse und der Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen gebe ich folgende Gruppen, mit denen die übrigen vollkommen harmonirten.

	Eine Kohlenzinkkette.		Zwei Kohlenzinkketten.	
	Galvanom.	Dynamom.	Galvanom.	Dynamom.
	a	$2b$	a	b
	63,6	33,25	110,5	99,7
	63,25	33,8	109,3	102,0
	63,7	33,9	110,7	104,1
	63,2	33,2	112,7	104,5
Mittel	63,44	33,54	110,80	102,58.

Berechnet man aus diesen und den aufserdem angestellten Beobachtungen den Werth von $\frac{a^2}{b}$, so erhält man

	Eine Kohlenzinkkette.		Zwei Kohlenzinkketten.	
	Strom-Unterbrechungs-Geschwindigkeiten			
	Kleine	Grofse	Kleine	Grofse
	240,0	246,03	241,40	239,40
	235,79	243,17	242,26	246,40
	236,22	242,13	240,57	243,87
	236,80			
	240,04			
Mittel	237,77	244,08	241,41	243,22.

Sicherlich zeigt sich hier ein, wenn auch höchst unbedeutender Unterschied zwischen den bei verschiedenen Strom-Unterbrechungs-Schnelligkeiten erhaltenen und der Dauer des Inductionsstroms proportionalen Mittelwerthen von $\frac{a^2}{b}$, aber man wird auch bald bemerken, dafs daraus noch nichts geschlossen werden kann. Die Unterschiede müfsten sich viel deutlicher und bestimmter zeigen, und die eine Reihe dürfte nicht in die andere eingreifen.

7. Um die Ursache der bei verschiedenen Strom-Unterbrechungs-Schnelligkeiten so *kleinen* Unterschiede in der Dauer der Inductionsströme aufzufinden, müssen wir erst den Verlauf der Strom-Unterbrechung genau untersuchen und dabei zusehen, ob er hier wirklich so einfach und ganz bestimmt sey, dafs man aus der dem Pendel mitgetheilten Geschwindigkeit die Geschwindigkeit der Strom-Unterbrechung oder richtiger die Stromveränderung in der galvanischen Kette voraussagen könne.

Die Stromvariation mufs in demselben Augenblick anfangen, als sich etwas im Strom-Unterbrecher zu ändern anfängt, — alles Andere als unverändert angenommen. Mit der Bewegung des Stifts und der dadurch eintretenden Verminderung des Contacts zwischen ihm und dem Quecksilber beginnt deshalb die Stromvariation und mit ihr auch der Inductionsstrom. Hat der Stift die Oberfläche des Quecksilbers erreicht, bildet aber noch mittelst der durch hydrostatischen Druck und Adhäsion gehobenen Quecksilbersäule eine Stromleitung, so wird der Widerstand der Kette um die Länge der Quecksilbersäule vergröfsert und dadurch entsteht eine neue Schwächung des Stroms. Wenn aber der Durchmesser des Stifts und folglich seine Contactfläche mit dem Quecksilber grofs und überdiefs die Menge des Quecksilbers im Gefäfse bedeutend ist, mufs man wohl die aus eben genannten Ursachen entstehenden Inductionsströme als äufserst schwach ansehen, und sie dürften gegen die folgende wohl ganz aufser Acht gelassen werden können. Durch das wachsende Gewicht der Quecksilbersäule und deren Cohäsion mit der übrigen Quecksilbermasse im Gefäfs wird der Contact des Wellenberges immer mehr und mehr aufgehoben und dieses geschieht ziemlich schnell. Aber auch nachdem bereits aller wirklicher Metallcontact aufgehört hat, müssen wir annehmen, dafs eine Störung der elektrischen Fluida stattfindet, nämlich in dem unmittelbar nach Aufhebung des Contacts folgenden Augenblick, da die beiden Leiter blofs durch eine unendlich dünne Luftschicht von einander getrennt sind. Die Elektricität hat dann noch hinreichende Kraft, die Luft zu durchbrechen, wird sich einen Kanal durch dieselbe bohren und einen Strom bilden. Es ist hiebei, wo sich der elektrische Funke zeigt. Die hiebei eintretende Stromschwächung ist nun die letzte, die Stromstärke im galvanischen Leiter ist auf Null reducirt und alle inducirende Wirkung hat nun vollständig aufgehört. — Nach dem eben Gesagten sollten die verschiedenen Pendelgeschwindigkeiten nur durch die beiden letzten inducirenden Ursachen merkbar einwirken, die man auch

scheint als proportional der Pendelbewegung und der Schnelligkeit der Stromveränderung annehmen zu können. Hieraus würde dann folgen, dafs, je *gröfsere* Schnelligkeit das Pendel hätte, desto *kürzer* die Dauer des Inductionsstromes wäre, d. h. ganz das Gegentheil von dem, was die vorhergehenden Beobachtungen andeuten.

Nun darf man aber nicht übersehen, dafs man niemals mit ganz reinem Quecksilber operirt, sondern mit einem mehr oder weniger durch Amalgame verunreinigten. Diese verschiedenen Amalgamationsgrade ändern die Adhäsion des Quecksilbers zu dem festen Metall. Ja, in Wirklichkeit ist die Sache noch complicirter. Denn an der Oberfläche des Leitungsdrahts bildet sich theilweis Amalgam und beim Ableiten der Quecksilbersäulen ist es sowohl deren Adhäsion zu den nicht amalgamirten Theilen des Stifts als die Cohäsion zwischen den Flüssigkeitstheilchen selbst, welche aufgehoben wird; — aber diese kann nun von einem Male zum andern bedeutend variiren. Beim Ueberschlagen des Funkens bilden sich überdiefs Oxydationsstufen des Quecksilbers, des Kupfers vom Leitungsdraht und der übrigen im Quecksilber aufgelösten Metalle. Diese Oxydtheilchen vermengen sich mechanisch im Quecksilber, kommen bei einer folgenden Stromunterbrechung an die Stelle, wo kein Contact stattfindet, verursachen die Aenderung in der Adhäsion und Cohäsion und bewirken mechanische und wahrscheinlich rein physische Hindernisse für den Uebergang der Elektricität; kurz, man sieht, dafs es unmöglich ist, hier in Rechnung zu ziehen, was wirklich in dem einen oder anderen Falle vorgeht, und zu wissen, ob nicht diese störenden Ursachen hinreichend grofs seyn können, um die aus der verschiedenen Pendelgeschwindigkeit herrührende Aenderung in der Dauer des Inductionsstroms ganz zu verstecken. Will man demnach das Quecksilber zur Strom-Unterbrechung anwenden, scheint es nicht zweckmäfsig den Leitungsdraht von Messing zu nehmen, sondern lieber von einem anderen Metall, welches sich entweder vollständig

amalgamiren läfst oder auch gar nicht vom Quecksilber angegriffen wird.

8. Ich beschlofs einen neuen Strom-Unterbrecher zu machen, zwar mit Beibehaltung des Quecksilbers, aber mit Anwendung eines Schliefsungsdrahts von Stahl. Und weil ich glaubte bemerkt zu haben, dafs die Pendelbewegung bei dem früheren Apparat zu gewaltsam war, um genaue Resultate zu liefern, so sollte in dem neuen Apparat der Leitdraht in Ruhe bleiben und nur das Quecksilber sich bewegen. Ein cylindrisches Gefäfs wurde unten mit einem Ausflufsrohr versehen, an dem sich oben ein Hahn befand. Die Leitdrähte wurden der eine oben, der andere unten im Gefäfse befestigt und das Quecksilber bildete die Stromleitung. Um verschiedene Geschwindigkeiten in der Strom-Unterbrechung zu erhalten, wurden ungleich weite Ausflufsrohre angewandt. Wegen der Adhäsion des Quecksilbers zum Stahlstabe bildete sich auch hier ein Wellenberg, welcher bei fortgesetztem Abfluls des Quecksilbers losliefs und dadurch den Strom unterbrach. Um den Apparat leichter zu handhaben, bediente ich mich dann stets eines und desselben Rohres und brachte die verschiedenen Geschwindigkeiten in der Strom-Unterbrechung dadurch hervor, dafs ich das erwähnte Rohr durch eine Kautschuckschlange in Verbindung setzte mit einem anderen Gefäfs, welches einmal etwas höher als das andere gestellt wurde. Die beiden cylindrischen Gefäfse bildeten mit ihrer Schlange zwei »communicirende Gefäfse« und das Quecksilber flofs aus dem einen in das andere mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die von den ursprünglichen Druckhöhen zwischen den Oberflächen in beiden Gefäfsen abhing. Als Schliefsdraht bediente ich mich eines Stahldrahts, theils spitz, theils stumpf. Es zeigte sich noch eine Amalgamation. Ich wandte dann blankpolirte Stäbe von englischem Gufsstahl an, ganz eben an den Enden und hier gegen 6 Millim. im Durchmesser. Es zeigte sich nun an dem Punkt des Stahls, wo der letzte Contact bei der Strom-Unterbrechung stattfand, ein schwärzlicher Fleck eingebrannt und hier blieb oft ein

Quecksilberkügelchen zurück. Deshalb waren häufige Aufpolirungen des Stahldrahts ganz nothwendig.

Unter diesen neuen Verhältnissen wurden eine Menge Versuche angestellt, welche indefs, ungeachtet sie untereinander ziemlich übereinstimmten, kein entscheidendes Resultat in Betreff der vorliegenden Frage gaben. Die für $\frac{a^2}{b}$ erhaltenen Werthe schwankten um einen Mittelwerth, ohne sich für die verschiedenen Geschwindigkeiten der Strom-Unterbrechung bestimmt zu unterscheiden; ungeachtet ich nun ein ganz neues Dynamometer von ganz besonders guter Beschaffenheit erhalten und dessen Empfindlichkeit möglichst erhöht hatte. Die Schwingungszeit ging bis nahe 20″,8, der Abstand zwischen den Aufhängedrähten (deren Durchmesser 0,104 Millim. war) betrug oben 3 Millim. unten 1 Millim., und die Länge derselben 1400 Millim.

Vielleicht, dafs das Quecksilber im Allgemeinen nicht den erforderlichen Grad von Genauigkeit giebt, vielleicht auch, dafs die von mir angewandten Geschwindigkeiten der Stromunterbrechung zu wenig verschieden von einander und zugleich zu klein waren, um merkbare und regelmäfsige Unterschiede in den Werthen von $\frac{a^2}{b}$ geben zu können. Versuchsweise bediente ich mich deshalb eines langen Hebelarms als Stromunterbrecher und unterbrach den Strom, indem ich durch einen kräftigen Schlag den Hebel hob; allein ich bekam fast dieselbe Stromdauer wie zuvor. Der hauptsächlichste Fehler schien mir beim Quecksilber zu liegen, da man dabei keine Controle über die im Augenblick der Stromunterbrechung vorgehenden Molecularwirkungen hat. Ich beschlofs deshalb zu Versuchen mit festen Metallen überzugehen.

9. Bei Anwendung von festen Metallen kann man die Stromunterbrechung auf mancherlei Art hervorbringen. Eine recht einfache Weise wäre z. B. sie durch schnelles Abreifsen des Leitdrahtes zu bewerkstelligen, wobei man, um eine wenigstens relative Maafsbestimmung der Schnelligkeit

zu erhalten, mit welcher die Theilchen des Drahtes von einander reifsen und folglich die Stromunterbrechung geschieht, ein Gewicht am Draht befestigen und von verschiedener Höhe herabfallen lassen könnte; durch die von diesem erlangte Schnelligkeit würde dann die gewünschte Stromunterbrechung zu Stande kommen. Eine voll momentane Variation der Strom-Intensität wäre jedoch auch hier nicht möglich, da der Draht durch den Fall des Gewichts erst gespannt wird, bevor er abreifst, und beide Vorgänge würden in ihrer Weise zur Aenderung der Stromstärke beitragen. Ich versuchte daher diesen Weg nicht, sondern zog folgenden vor.

Ein Stahldraht von 1 Millim. Durchmesser wurde geglüht und glashart gehärtet. Er wurde in die galvanische Kette eingefügt und es war nun leicht ihn durch einen Hammerschlag abzubrechen. Um dieses Abbrechen noch zu erleichtern, war ringsum den Draht, vor dem Härten, eine Vertiefung eingefeilt worden und es bedurfte nun einer äufserst geringen Kraft, um ihn schnell abzubrechen. Zum directen Vergleich stellte ich unmittelbar nacheinander einige Versuche an

1) mit dem letztgenannten Quecksilberapparat unter Anwendung einer *langsamen* und einer *schnellen* Strom-Unterbrechung
2) mit dem erwähnten Hebel
3) mit dem Stahldraht.

Die erhaltenen Werthe von $\frac{a^2}{b}$ waren der Reihe nach: 207,6; 217,7; 217,3; 223,0. Man sieht hieraus, dafs fast dieselbe, ja sogar eine etwas längere Dauer für die Inductionsströme beim Abbrechen des Stahldrahts, als bei Anwendung des Quecksilbers erhalten wurde. Da diese Versuche nichts versprachen, nahm ich meine Zuflucht wieder zum Pendelapparat, führte diesen jedoch in gröfseren Dimensionen als den zuvor gebrauchten aus und richtete ihn so ein, dafs der Strom an der Unterbrechungsstelle durch feste Metalle unterbrochen werden konnte.

10. Läfst man jeden Poldraht der galvanischen Kette in einem gröfseren Metallstück endigen, so wird eine hinreichend gute Stromleitung bewirkt, wenn man das eine Metallstück durch sein Gewicht auf dem anderen ruhen läfst. Ist das eine wohl auf seiner Unterlage befestigt und das andere beweglich, so bedarf es blofs einer Einrichtung, das letztere durch das Pendel zu heben, um den Strom zu unterbrechen. Das bewegliche Metallstück war hier befestigt an einem langen, horizontalen und an seinem anderen Ende um eine horizontale Axe drehbaren Hebelarm. Winkelrecht gegen die Drehaxe ging auch von dem Pendel ein horizontaler Arm aus, welcher, wenn das Pendel durch seine Gleichgewichtslage ging, den erwähnten Hebelarm durch einen Stofs hob. Um stets einen gleichen Contact zwischen den beiden Poldrähten zu erhalten, waren die obengenannten Metallstücke Cylinder (von Messing), deren Längenaxen horizontal und gegen einander winkelrecht lagen. Eine Controle darüber, dafs der Contact auf diese Weise wirklich gut und stets gleich werde, wenigstens innerhalb sehr naher Gränzen, wurde durch Beobachtungen an der Tangentenbussole erlangt. Sieht man darauf, dafs jeder Cylinder horizontal liege, und der obere senkrecht gehoben werde, ohne schief zur Seite zu gleiten, so geschieht die Strom-Unterbrechung mit grofser Regelmäfsigkeit, und diese wird gröfser, wenn man die Hebelarme etwas mit Gewichten belastet.

Mit Hülfe dieses Apparats stellte ich nun einige Versuchsreihen an. Das Pendel fing dabei seine Bewegung von verschiedenen Fallhöhen an und hob folglich die Hebelstange mit verschiedenen Geschwindigkeiten in den einzelnen Fällen. Als relatives Maafs dieser Geschwindigkeit und folglich auch der Geschwindigkeit der Stromstärke-Aenderung dienten die in Millimetern angegebenen Bogenlängen s, welche der äufserste Endpunkt des Pendelarms durchlief, während das Pendel sich von seinem Ausgangspunkt bis zur Verticalebene bewegte. Doch mufs bemerkt werden, dafs diese Bogen nicht mit gehöriger Schärfe ge-

messen werden konnten, da eine besondere Einrichtung dazu nicht getroffen worden war; indefs dürfte sie doch hinreichend *die* Genauigkeit besitzen, welche für jetzt wirklich nöthig war.

Als Probe gebe ich drei unmittelbar nach einander angestellte Beobachtungsreihen und die daraus berechneten Werthe von $\frac{a^2}{b}$.

$s = 10^{mm}$				$s = 100^{mm}$				$s = 10^{mm}$			
a	$2b$	$\frac{a^2}{b}$	$\frac{a}{b}$	a	$2b$	$\frac{a^2}{b}$	$\frac{b}{a}$	a	$2b$	a^2	$\frac{b}{a}$
93,9	84,5	208,7	0,4499	90,6	88,4	185,7	0,4879	88,9	74,5	212,1	0,4190
94,4	83,9	212,4	0,4444	90,5	87,7	186,8	0,4845	88,6	75,7	207,4	0,4272
95,5	85,8	212,6	0,4492	91,5	87,4	191,6	0,4776	89,7	73,1	220,1	0,4075
95,4	82,1	221,7	0,4303	91,4	86,3	193,6	0,4721	89,6	76,3	210,4	0,4258
94,6	86,0	208,1	0,4545	91,2	80,7	206,1	0,4424	88,8	66,9	235,7	0,3767
93,9	78,5	224,6	0,4180	90,8	81,0	203,6	0,4460	87,8	70,9	217,4	0,4038
93,5	79,7	219,4	0,4262	89,1	83,0	191,3	0,4658	87,4	64,5	236,9	0,3690
				89,4	81,5	196,1	0,4558	88,1	70,7	219,6	0,4012
	Mittel	215,3	0,4389		Mittel	194,3	0,4665		Mittel	220,0	0,4038

Eine gröfsere Uebereinstimmung innerhalb jeder Reihe könnte man gewifs nicht wünschen, allein man wird auch schon beim ersten Blick auf die unmittelbaren Beobachtungsdata Folgendes bemerken. Die Elongationen des Galvanometers zeigen von Reihe zu Reihe eine fortwährende Abnahme, also eine Schwächung der Intensität des Inductionsstroms, herrührend von einer Abnahme der Stromstärke bei der galvanischen Kette. Wäre dieſs die *einzige* Veränderung, welche vor sich ginge, so würde auch eine analoge Abnahme bei den Angaben des Dynamometers stattfinden. Diese zeigt sich auch, wenn man die erste und dritte Reihe mit einander vergleicht, aber bei der mittleren Reihe übersteigen die Angaben des Dynamometers merkbar die bei den beiden andern. Bei dieser mittleren Reihe muſs folglich eine neue Ursache zur Aenderung hinzugetreten seyn und diese besteht eben in der veränderten Geschwindigkeit der Stromunterbrechung. Man findet nun aus den Werthen von $\frac{a^2}{b}$, daſs die Dauer des Inductionsstrom sich wirklich mit der Schnelligkeit der Stromunterbrechung ändert.

Solchergestalt wurden nun einige Versuchsreihen ausgeführt, welche ich hier, zusammengestellt mit den vorhergehenden, mittheile

s	$\frac{a^2}{b}$	Mittel
10^{mm}	215,3 220,0 219,6	218,3
100^{mm}	194,3 195,3	194,8.

Um eine vollkommen gute Stromschlieſsung zu erhalten, wurde der Hebel mit einem Gewicht belastet. Dieſs erforderte einen gröfseren Bogen als 10^{mm}, damit das Pendel, welches unverändert blieb, den Hebel heben könnte. Hierbei wurden folgende Werthe erhalten:

s	$\frac{a^2}{b}$	Mittel
45^{mm}	219,5 221,9	220,7
115^{mm}	198,7 201,3	200,0,

welche mit den vorhergehenden übereinstimmen:

11. Gewifs findet man nun aus dem Vorhergehenden, dafs aus der Verschiedenheit der Stromunterbrechungs-Geschwindigkeiten ein Unterschied in den Werthen von $\frac{a^2}{b}$ entsteht, und zwar in dem Sinne, welcher, aller Wahrscheinlichkeit nach der richtige ist, nämlich so, dafs eine gröfsere Pendelschnelligkeit, d. h. eine schnellere Stromunterbrechung, eine kürzere Dauer des Inductionsstroms bedingt. Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs dieser Unterschied noch zu klein ist, um zu einer entscheidenden Beantwortung der Frage zu führen. Ueberdiefs darf ich nicht verschweigen, dafs wenn ich suchte, die Pendelschnelligkeit durch noch gröfsere Bogen zu erhöhen, die Gröfse $\frac{a^2}{b}$ sich recht schnell einem Gränzwerth zu nähern schien. Ob aber dieses in der Natur der Sache begründet sey oder auf einem nicht entdeckten Fehler des Apparates beruhe, wage ich nicht zu entscheiden. In seiner gegenwärtigen Gestalt eignet sich der Pendelapparat nicht dazu, die Zweifel zu heben und den genannten Unterschied auf die wünschenswerthe Gröfse zu bringen. Entweder müfste man einen andern sorgfältig construirten anwenden, oder, was vielleicht besser wäre, neue Apparate ersinnen, um die Untersuchung weiter zu führen und zwar in der angedeuteten Richtung. Dabei könnte man elastische Kugeln oder explodirende Gase anwenden, um so gleichfalls durch Stofs eine recht schnelle Stromunterbrechung zu bekommen. Oder auch könnte man sie durch schnell rotirende Maschinen zu Wege bringen, und dabei — versuchsweise — mehre consecutive Inductionsströme von gleicher Richtung auf einander folgen lassen, um den Effect zu vergröfsern. Aber alle die

hiezu erforderlichen Mittel standen mir noch nicht zu Gebote, und deshalb sehe ich mich genöthigt, die weitere Untersuchung auf eine andere Gelegenheit zu verschieben.

12. Beispielsweise will ich hier die letztgenannten Werthe von $\frac{a^2}{b}$ auf absolutes Maafs reduciren, um einen ungefähren Begriff zu geben von der wirklichen Dauer der Inductionsströme und von den durch ungleiche Schnelligkeit der Stromunterbrechung darin hervorgebrachten Unterschieden.

Wenn auf die Galvanometernadel und die Bifilarrolle des Dynamometers keine hemmende Kraft wirkt, d. h. keine *Dämpfung* stattfindet, so ist, nach Weber, die absolute Dauer des momentanen Stroms gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$t = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{T^2}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon_1}{E_1^2} \cdot \frac{E^2}{\varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin T und σ die Schwingungszeiten des Galvanometers und des Dynamometers; E_1 und ε_1 die Tangenten der Abweichungswinkel, wenn ein constanter Strom gleichzeitig durch beide Instrumente geht, E und ε die beim Durchgange des momentanen Stroms beobachteten Ausschlagsweiten.

Wenn dagegen *Dämpfung* stattfindet, müssen die Formeln (I) einige einfache Transformationen erleiden [1]). Wenn wir rücksichtlich des *Galvanometers* annehmen: τ sey die bei der Dämpfung wirklich beobachtete Schwingungszeit, $m\lambda$ das *decrementum logarithmicum* des Instruments, m der Modulus der Briggs'schen Logarithmen und a die wirklich beobachtete Ausschlagsweite, so ist:

$$T = \frac{\tau}{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\pi^2}}} \text{ und } E = a \,.\, e^{\frac{\lambda}{\pi} \text{ arc tang } \frac{\pi}{\lambda}}$$

Weil das *decrementum logarithmicum* für das Dynamometer klein ist, so genügt es zu setzen

$$\varepsilon = b\left(1+\frac{\lambda_1}{2}\right),$$

1) W. Weber's Elektrodynam. Maafsbestimm. Bd. II, S. 345 u. ff.

worin b die wirklich beobachtete Ausschlagsweite und $m\lambda_1$ das *decrementum logarithmicum* des Instruments ist.

Diese Werthe in (I) gesetzt geben:

$$t = \frac{a^2}{b} \cdot \frac{\tau^2 \varepsilon_1 e^{\frac{2\lambda}{\pi} \text{ arc tang } \frac{\pi}{\lambda}}}{\pi \sigma E_1^2 \left(1+\frac{\lambda_1}{2}\right)\left(1+\frac{\lambda^2}{\pi^2}\right)} \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Durch directe Beobachtungen waren erhalten:

$$\tau = 8'',02;\ \sigma = 20'',776;\ m\lambda = 0{,}4257;\ m\lambda_1 = 0{,}0057$$

$$\log \frac{\varepsilon_1}{E_1^2} = 0{,}234112 - 5$$

was, eingesetzt in (2), giebt:

$$\log t = \log \frac{a^2}{b} + 0{,}528299 - 5.$$

Die letzten Beobachtungen gaben 220,7 und 200,0 als Werthe von $\frac{a^2}{b}$, welche gewifs, weil beim Dynamometer nicht die erste, sondern die darauf nächst folgende Ausschlagsweite beobachtet wurde, noch einer kleinen Correction bedürfen, die aber hier aus leicht zu sehendem Grunde vernachlässigt werden kann. Mit diesen Werthen von $\frac{a^2}{b}$ erhält man für die Dauer der beiden entsprechenden Inductionsströme:

$$t_1 = 0'',007449$$
$$t_2 = 0'',006750$$
$$\Delta t = 0'',000699.$$

In runden Zahlen ausgedrückt, war folglich die Dauer des Inductionsstroms $= \frac{7}{1000}$ Sekunden, und der durch die ungleiche Stromunterbrechung hervorgebrachte Unterschied in dieser Dauer $= \frac{7}{10000}$ Sekunden, d. h. $\frac{1}{10}$ derselben Dauer.

Note I.

Vielleicht darf nicht unbemerkt bleiben, dafs es besonders constante Säulen voraussetzt, wenn ein empfindliches Galvanometer, — wie das hier angewandte — vollkommen

zur Ruhe kommen soll. Sonst entstehen nämlich blofs aus den Stromveränderungen der Säule Inductionsströme, welche das Galvanometer nicht seine Gleichgewichtslage annehmen lassen. Wenn deren kleine Ströme plötzlich und regellos eintreten, läfst sich keine Correction für die Bewegung anbringen. Ich überzeugte mich, dafs Alles von der schlechten Beschaffenheit des Zinks herrührte; es war Gufszink. Als dieses gegen gewalzte Zinkplatten von der besten Belgischen Sorte ausgetauscht wurde, verschwanden endlich diese zeitraubenden und unangenehmen Veränderungen.

Note II.

Da das Dynamometer ein noch lange nicht so allgemein bekanntes Instrument ist wie das Galvanometer, so wird vielleicht eine nähere Beschreibung des eigenthümlichen Phänomens, welches ich hier beobachtete, nicht ganz ohne Interesse und Nutzen seyn.

Die einzige Weise, die Empfindlichkeit des Instruments zu ändern, sobald man nicht durch Austausch der Drahtrollen das Instrument zum Theil ganz umconstruiren will, besteht in Aenderung des Abstandes zwischen den Aufhängedrähten, und bei der gewöhnlichen Construction des Instruments geschieht dieſs an den *oberen* Aufhängepunkten der Drähte. Mit Hülfe der von Gaufs beim Bifilarmagnetometer gegebenen Formeln für die statische Richtkraft [1]), und der gewöhnlichen Schwingungsgesetze findet man, dafs, alles Andere unverändert gelassen, das Product aus diesem Abstande zwischen den Drähten und dem Quadrat der entsprechenden Schwingungszeit eine constante Gröfse seyn mufs, oder dafs

$$a : a_1 = t_1^2 : t^2.$$

Durch Beobachtung der Schwingungszeiten erhält man für jeden Fall ein Maafs für die Empfindlichkeit des Instruments und, — wie es das folgende Beispiel zeigen wird, — eine Controle für die gute Beschaffenheit des Instruments.

Die Schwingungszeit des Instruments war 8″,81; ich *ver-*

1) Resultate aus d. Beobacht. d. Magnet. Vereins 1840, S. 6.

ringerte den Abstand zwischen den Drähten, um die Empfindlichkeit des Instruments zu vergröfsern; allein die Schwingungszeit ward 8″,54. Der Abstand wurde nun so klein wie möglich gemacht, und die entsprechende Schwingungszeit war 8″,9. Man sieht also, dafs die Schwingungszeit sich hier als fast unabhängig von der Aenderung des gegenseitigen Abstandes erwies, ja sogar *entgegengesetzt* änderte wie sie sich sollte. Eine längere Reihe genauer Schwingungsbeobachtungen gab folgende Resultate:

Abstand zwischen den Drähten	Schwingungszeit beobachtet	Schwingungszeit berechnet
8,0^{mm}	8″,886	8″,241
5,0	8 ,730	10 ,424
3,7	8 ,632	12 ,118
0,8	8 ,395	26 ,061
0,3	8 ,315	42 ,557.

Vorstehende Tabelle, worin die berechneten Schwingungszeiten sich auf den der zuerst beobachteten Schwingungszeit 8″,81 entsprechenden Abstand 7,0^{mm} stützen, zeigt, wie bedeutend die beobachteten Schwingungszeiten von dem, was sie seyn mufsten, abweichen, was wiederum einen Fehler in dem Instrumente voraussetzt. Die Drähte und Bifilarrollen zeigten sich ganz frei und das einzige Bemerkenswerthe, was entdeckt werden konnte, war eine Drehung der *Drahtebene*, die nahe bis 90° ging. Diese Torsion der Drahtebene erhielt sich fast unverändert bei der Abstandsänderung. Die Drähte waren von geglühtem Kupferdraht und nicht besonders fein. Wäre es möglich, könnte man argwöhnen, dafs die eigene Elasticität der Drähte das besagte Phänomen hervorrief. Indefs scheint mir, dafs nur die Torsion einer der (oder beider) Drähte so grofse Unregelmäfsigkeiten erzeugen könnte. Durch Versuche mit einem besonders dazu aufgestellten Apparate überzeugte ich mich indefs, dafs dieses doch *nicht* hinreicht, Alles zu erklären, obschon man durch starke Torsion eines der Drähte wirklich eine Drehung der Drahtebene und eine Aenderung der Schwingungszeit hervorbringen kann. Die

eigentliche Ursache war hier wahrscheinlich eine ungleiche Länge und Spannung der beiden Drähte, eine Vermuthung, die sich darauf stützt, dafs ein über den Bifilarrollen angebrachter Zeiger bei genauer Nivellirung des Instruments eine gegen die Horizontalebene schiefe Lage annahm. Diese Verbiegung des Instruments war, wie ich später zufälligerweise erfuhr, durch unachtsame Handhabung des Instruments entstanden. Eine nähere Untersuchung hatte kein Interesse; das einzige Mittel ist: den Fehler auf rein mechanischem Wege fort zu corrigiren. Das Gesagte kann inzwischen als Wink bei Untersuchung des Instrumentes dienen, besonders bei dem Instrument in seiner gewöhnlichen Form, wo mehre Theile der directen Prüfung entzogen sind.

XII. *Ueber die Aenderungen, welche die Lage der Linien im Spectrum des sogenannten Salpetergases (Untersalpetersäure) erfahren, wenn man die Dichte desselben ändert;*

von Dr. Adolf Weifs,
Universitätsdocent in Wien.

Als ich mich im Jahre 1857 viel mit der Bestimmung der Brechungexponenten beschäftigte, machte ich bereits Beobachtungen, welche mich zu dem Schlusse führten, dafs die Liniendistanzen im Spectrum der Untersalpetersäure mit der Dichte derselben variiren.

Die Instrumente, an denen ich damals beobachtete, waren nicht derart, um die Sache zur definitiven Entscheidung zu bringen und erst das Eintreffen eines grofsen Oertling'schen Instrumentes gab mir die Mittel zur endlichen Erledigung dieser merkwürdigen Thatsache an die Hand. Es gestattet dieser ausgezeichnete Apparat an seinem 2 Fufs

im Durchmesser haltenden Limbus mit Mikro
directe Absehen von 2 Sekunden und die Fila
im Oculare lassen mit Leichtigkeit Winkeldiffe
1 Sekunde ablesen. In Bezug auf Genauigk
wohl alles Mögliche geleistet.

Die Untersuchung geschah im hiesigen k. k
schen Institute.

Es wurden bei ganz verschiedenen Gasdich
stanzen der Brewster'schen Linien am Ocula
gemessen und aus einer grofsen Zahl von Be
reihen ergab sich ganz unzweifelhaft das Result
einer Vergröfserung der Gasdichte sich die Dis
nien von einander verringert, mit anderen Wort
Spectrallinien desto weiter von einander absteh
ger die Dichte (also auch die Färbung) der U
säure ist [1]).

Am *Chlorophyllspectrum* habe ich die gleic
nung wahrgenommen. Auch hier verringert s
viel höherem Grade, der Abstand der Absorp
von einander desto mehr, je intensiver (dichter)
extract ist. So coïncidirt z. B. der breite Abso
fen im Roth bei grofser Intensität des grüne
ganz wohl mit der Fraunhofer'schen Linie *C*;
chem Extracte steht er indefs schon weit davon
Dislocirungen erleiden auch die anderen Absorp
dieses Spectrums.

Diese Aenderungen in den Distanzen sind
Spectrum des sogenannten Salpetergases bei gr
schieden in den Gasdichten sehr beträchtlich u
oft über $\frac{1}{2}$ Minute; *sie sind indefs nicht bei*
die gleichen.

Der Grund dieser Dislocirungen ist, wie ich
zeugte, in einer *einseitigen Absorption* zu such
gegen das violette Ende des Spectrums zu bei

1) Was die numerischen Werthe betrifft, so verweise ich
Abhandlung in den Sitzungsberichten der k. k. Acad.
Wien. 1861. No. I.

auftritt, sobald die Dichte des betreffenden Körpers (Untersalpetersäure, Chlorophyll) vergrösert wird. Directe Beobachtungen und Vergleiche mit dem Sonnenspectrum, welches man durch geeignete Aenderung der Apparate unmittelbar oberhalb der Spectra von Chlorophyll oder Untersalpetersäure fallen liefs, sowie zahlreiche Messungen verbürgen mir die Richtigkeit dieser Ansicht.

Es schreitet beim Spectrum des sogenannten Salpetergases wohl eine allgemeine Absorption, bei Vergrösserung der Gasdichte, vom violetten Ende aus vor, allein eine specifische dehnt sich zu gleicher Zeit nicht, wie man glaubte, an *beiden* Seiten jeder festen Linie aus, sondern nur *einseitig*, so zwar, dafs sich dadurch die Distanz der Linien von einander ändert, während sie zu gleicher Zeit an Breite zunehmen.

Ein solches Vergrösern der Breitendimension habe ich 1858 bei Sonnenuntergang wiederholt an den stärkeren Fraunhofer'schen Linien ebenfalls wahrgenommen und es ging dasselbe auch hier nur nach einer Seite hin vor sich, so dafs gleichfalls eine Dislocirung (der Mitten) eintrat.

Wir haben also hier drei analoge Fälle vor uns, wo mit der Dicke der durchlaufenen Schicht sich die Absorptionsstreifen verdicken und zugleich ihre Lage gegeneinander mehr oder weniger ändern.

Für das Spectrum der Untersalpetersäure ist die eben mitgetheilte Thatsache noch deshalb von Bedeutung, weil man dasselbe fast ausschliefslich bei Bestimmung von Brechungsexponenten anwendete, da man auf die Sicherheit der erhaltenen numerischen Werthe vertraute. Für etwa 3 Decimalen lassen sie sich wohl verbürgen; allein Angaben, welche 5 bis 6 Decimalen enthalten und Schlüsse aus diesen Werthen über den Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften etc., sind durch meine Entdeckung dieser »Wanderung der Spectrallinien« illusorisch geworden.

XIII. *Ueber die leuchtende Entladung scher Batterien im partiellen Va*

Beim gegenwärtigen Stande der Elektricitätsl wohl vorauszusehen, dafs man durch Volta'sc von einer hinlänglichen Anzahl von Plattenpaar Erscheinungen im partiellen Vacuo bekommen che man in neuerer Zeit so vielfach mittelst de Apparats hervorgerufen und studirt hat. Nichts mufs es gewifs als ein verdienstliches Unterne sehen werden, diese Identität thatsächlich nach haben, zumal dazu Mittel erforderlich sind, wel wenigen Physikern zu Gebote stehen. Daher nicht unterlassen, hier aus zwei der Königl. Ge London im verwichenen Jahre von Hrn. Gass ten Mittheilungen [1]), in denen dieser Beweis ge einen kurzen Auszug zu geben.

Der Verfasser bediente sich zu diesen Vers schon früher erwähnten Wasserbatterie von 35 einer Daniell'schen Batterie von 512 Zelle Grove'schen Batterie von 400 Zellen, we letzteren nur darin von der gewöhnlichen Ein wichen, dafs ihre Zellen, wie die der Wasserb isolirt waren.

Mit dem ersten und dritten Apparate bekam ihre Pole einander hinreichend genähert hatte (oh in Berührung zu setzen), kleine wohl begränzte un Funken in freier Luft. Mit dem letzteren erh den Volta'schen Bogen, jedoch nur, nachd die Pole (die vermuthlich von Kohle waren) in Berührung gesetzt hatte.

Bei den Versuchen im Vacuum bediente er (nach Art der Geifsler'schen), in welche d

1) *Procedings of the Roy. Society, Vol. X, p.* 36 *et*
2) Diese Ann. Bd. 65, S. 476.

(theils blofse Drähte von Messing oder Silber, theils endigend in Kügelchen von Kohle oder Platten von Kupfer) seitwärts eingeschmolzen waren. Die Röhren enthielten sämmtlich verdünntes Kohlensäuregas und einige hatten einen engeren Fortsatz, in welchen ein Stück Aetzkali gelegt war, welches, wenn es durch eine Weingeistlampe erhitzt wurde, die Lichterscheinungen mannichfach abänderte.

Mit allen drei Batterien [1]) erhielt nun Hr. Gassiot, wenn er sie mit diesen Röhren verband, dieselbe Erscheinung wie mit dem Inductionsapparat, nämlich ein Glimmlicht am negativen Pol, und (wenigstens wenn er das Kali erhitzte) einen vom positiven Pol ausgehenden geschichteten Lichtstrom.

Mit der Grove'schen Batterie erhielt er, besonders wenn die Pole in der Röhre aus Kohlekügelchen bestanden, sowohl die obengenannte Licht-Erscheinung als auch den Volta'schen Bogen, und in beiden Fällen war das Licht geschichtet, bei dem Bogen sogar weit lebhafter und glänzender. Bei der ersteren Erscheinung wich die Nadel eines eingeschalteten Galvanometers nur sehr wenig ab und von einer chemischen Wirkung in der Batterie war nichts zu sehen; so wie er aber das Kali erhitzte und damit den Volta'schen Bogen hervorrief, erfuhr die Galvanometernadel eine starke Ablenkung und in der ganzen Batterie zeigte sich eine kräftige chemische Wirkung, offenbar, weil der Inhalt der Röhre leitend geworden war.

1) Mit der Daniell'schen Batterie jedoch nicht, nachdem von den 512 Zellen 32 fortgenommen waren. — Die Daniell'sche Batterie benutzte übrigens Hr. Gassiot auch zu ähnlichen Versuchen mit einer in Wasser versenkten Kabel wie sie früher von Faraday (Ann. Bd. 92, S. 153) angestellt wurden; nur dafs dabei noch eine evacuirte Röhre eingeschaltet war, die dann durch ihre Licht-Erscheinung die Ladung und Entladung der Kabel anzeigte, je nachdem man diese erst mit der Batterie und dann mit der Erde verband. So konnte beobachtet werden, dafs die Kabel (ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht) in Wasser liegend, bei der gröfsten Länge, die man ihr geben konnte, nämlich 16 englische Meilen, anderthalb Sekunden zu ihrer Ladung oder Entladung gebrauchte.

Als das merkwürdigste Resultat dieser
mufs wohl die Thatsache betrachtet werden, die
namentlich bei der Wasserbatterie nachwies, d
Erscheinung in dem partiellen Vacuo keine
ist, sondern eine intermittirende, ganz wie be
tionsapparate. Davon überzeugte er sich mitt
den *Philosoph. Transact. f.* 1859 *pt. I, p.* 15
nen Rotationsapparates. Er fühlt sich dadu
Schlufs berechtigt, »dafs die gewöhnliche E
Volta'schen Batterie, unter allen Umständen
nuirlich, sondern intermittirend sey, aus ein
Pulsationen oder Vibrationen bestehe, von g
geringerer Geschwindigkeit, je nach dem W
den chemischen oder metallischen Elementen
oder den leitenden Mitteln, durch welche d
geht [1])«.

1) Wenn auch die Möglichkeit solcher Pulsationen in de
vanischen Strom nennen, vom theoretischen Standpun
stritten werden mag, so wird man doch schwerlich zuge
dieselben schon durch die von Gassiot beobachteten Int
gewiesen oder mit ihnen identisch seyen. Zwischen
einem wirklichen, flüssigen oder festen Leiter, und d
Batterie durch ein verdünntes Gas, in welchem die bei
polar getrennt auftreten und elektroskopische Wirkunge
noch ein grofser Unterschied.

XIV. *Ueber Muskelcontraction, bewirkt durch Contact mit vibrirenden Körpern;*

von O. N. Rood,
Prof. d. Chemie an der Universität zu Troy.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Silliman's Journ. N. S. Vol. XXIX, p. 449).

Als ich vor einiger Zeit, zu mikroskopischen Zwecken, einen Schieber (*slide*) schliff und derselbe dabei zufällig in Erzitterung gerieth, verspürte ich in der Hand, mit dem ich ihn hielt, eine Betäubung und zuweilen eine gänzliche Unfähigkeit, die Hand zu öffnen. Es schien als habe die vibrirende Bewegung eine unwillkührliche Muskelcontraction bewirkt.

Um die Sache zu untersuchen, wurde der Apparat Fig. 10, Taf. I construirt; die Rolle *b* machte 50 bis 60 Umgänge in der Sekunde; *rr* ist ein Eisenstab, so excentrisch gestellt, dafs der Abstand *ra* ein Achtelzoll betrug. Um die Hand vor Blasen zu schützen, war auf den Stab eine locker anschliefsende Messingröhre geschoben.

Als man die Hand auf diese Scheide legte und die Rolle 40 bis 60 Umdrehungen in der Sekunde machen liefs, fühlte man zunächst eine Betäubung, dann zogen sich die Muskeln unwillkührlich mit bedeutender Kraft zusammen und die Hand faſste die Scheide fest an. So lange diese Umdrehungsgeschwindigkeit unterhalten wurde, war es fast unmöglich die Hand zu öffnen, gerade wie bei der zu medicinischen Zwecken angewandten elektro-magnetischen Maschine. Die Empfindung ähnelte in der That derjenigen, die man beim Gebrauche dieser Maschine verspürt, und sie erstreckte sich gewöhnlich bis zu dem Elbogen. Nach Beendigung dieser Versuche wurde keine besondere Unbequemlichkeit verspürt, obwohl die durch höhere Geschwindigkeiten der Vibration erzeugten Empfindungen schmerzhaft waren.

Es wurden Versuche an verschiedenen Th
und der Hand gemacht, allein die erhaltenen
ren mehr im Grade als in der Art verschied
Die Aehnlichkeit der durch Elektricität un
Vibration erzeugten Symptome und Empfindu
falls sonderbar und kann am Ende einiges
auf den Vorgang, durch welchen die Elektr
contractionen verursacht.

XV. *Ueber die Krystallformen der Va der Molybdänsäure; von A. E. Nord*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. *Oefvers. af K. V handl.* 1860 *No.* 6.)

Da eine vollständige Kenntnifs der Krystallf
freier Metallsäuren sowohl für die Stöchyo
die theoretische Krystallographie von grofse
ist, so dürfte der nachstehende Beitrag zur Au
der zahlreichen Lücken in unserer Kenntnifs
ziehung nicht ganz ohne Interesse seyn, sel
geringe Gröfse und die Unvollkommenheit de
unmöglich machten, bei Bestimmung der Win
eine ganz befriedigende Genauigkeit zu erre

Vanadinsäure, $\dot{V}$. Die weiterhin beschr
stalle dieser seltenen Metallsäure wurde in
hinterlassener Sammlung von chemischen Sal
Sie hatten sich offenbar beim Schmelzen d
durch Krystallisiren beim Erkalten gebildet.
waren freilich äufserst klein, aber von so d
glänzenden Flächen begränzt, dafs man theils
flexionsgoniometer, theils mit einem am Mi
stigten Oculargoniometer, die Winkel derselb
annähernd messen konnte.

Sie gehörten zum rhombischen System und bildeten ausgezogene, kleine, stark glänzende Prismen, Fig. 5 und 6 Taf. I begränzt von

$b = \infty \bar{P} \infty$ $\quad m = \infty P$ $\quad r = \breve{P} \infty$

$a = \infty \breve{P} \infty$ $\quad n = \infty \breve{P} 20$ $\quad t = \frac{1}{4} \breve{P} \infty$ (?)

$c = 0P$

$$a : b : c = 1 : 0{,}3832 : 0{,}9590$$

	Berechnet	Gemessen [1])
$b : a$	90°	90° 5′
$a : m$	110 58′	111 0
$b : m$	159 2	159 2
$a : n$	172 34	172 40
$a : r$	133 48	133 8
$a : t$	103 29	102 etwa
$r : r$	92 24	92 3.

Ein sehr deutlicher Blätterdurchgang findet sich parallel mit $\infty \bar{P} \infty$, minder deutliche kommen vor parallel mit $\infty \breve{P} \infty$ und $0P$.

Molybdänsäure, Mo. Die Krystalle dieser Metallsäure wurden erhalten theils durch Sublimation, theils durch Schmelzung und langsame Erkaltung aus einer gröfseren Menge der Säure. Im ersten Falle bildeten sich ziemlich grofse, aber äufserst dünne Krystalltafeln (Fig. 7 u. 8, Taf. I.) im letzteren dagegen haarfeine Krystallnadeln (Fig. 9). Sie gehörten zum rhombischen System und waren begränzt von:

$a = \infty \breve{P} \infty$ $\quad m = \breve{P} \frac{3}{4}$ $\quad r = \frac{2}{3} \bar{P} \infty$

$b = \infty \bar{P} \infty$ $\quad p = P$ [2]) $\quad s = \frac{1}{2} \bar{P} \infty$

$c = 0P$ $\quad t = \frac{1}{3} \bar{P} \infty$

$$a : b : c = 1 : 0{,}3872 : 0{,}4792$$

1) Diejenigen Winkel, bei denen Minuten angegeben sind, wurden mittelst eines Reflexionsgoniometers mit Fernrohr gemessen; die übrigen dagegen, bei denen nur Zehntelgrade stehen, mittelst eines am Nachet'schen Mikroskop befestigten Oculargoniometers.

2) Beobchtung von Breithaupt, Berg- und Hüttenmänn. Zeitung 1858 No. 16.

$a : m$	106°	12′	106°	12′	
$p : p'$	42	20	43	12	etwa (Breithaupt)
$c : t$	157	35	157	7	
$c : s$	148	15	148	5	
$c : r$	140	28	140	3.	

Der Winkel $a : m$ ist Mittelwerth der folgenden, mit dem Reflexionsgoniometer angestellten Messungen an verschiedenen Krystallen: 106° 0′; 106° 18′ und 106° 18′. Sie dürften daher ziemlich genau seyn, und müssen als Ausgangspunkt für die Axenberechnung den Vorzug verdienen vor Breithaupt's nur als ungefähr angegebene Bestimmung des Winkels $p : p'$. Selbst das von Breithaupt angegebene Hauptprisma ∞p konnte ich an einem durch Schmelzung erhaltenen Krystall nicht beobachten, und die durch Sublimation gewonnenen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, waren allzu dünn, um Prismenflächen an denselben wahrnehmen zu können.

Ein äufserst deutlicher Blätterdurchgang kommt parallel mit $\breve{\infty} p \infty$ vor, auch zwei einander deutliche parallel $\bar{\infty} p \infty$ und $0p$. Breithaupt giebt überdiefs einen Durchgang parallel mit ∞p an.

Folgende im rhombischen Systeme krystallisirende Verbindungen sind isomorph.

	$a : b : c$	Blätterdurchgänge
$\ddot{\text{T}}$i (Brookit)	1 : 0,8416 : 0,9422	$\breve{\infty} p \infty$
$\ddot{\text{S}}$b (Valentinit)	1 : 0,3942 : 1,4141	∞p
$\ddot{\text{V}}$	1 : 0,3832 : 0,9590	$\infty \bar{p} \infty$, $\infty \breve{p} \infty$, $0p$
$\dddot{\text{M}}$o	1 : 0,3872 : 0,4782	$\infty \breve{p} \infty$, $\infty \bar{p} \infty$, $0p$, ∞p(?)
$\overset{\prime\prime\prime}{\text{A}}$s [1])	1 : 0,8292 : 0,9407	$\infty \bar{p} \infty$, $\infty \breve{p} \infty$.

oder

	a	b	c
$\ddot{\text{T}}$i	1	: 0,4208 × 2	: 0,4711 × 2
$\ddot{\text{S}}$b	1	: 0,3942	: 0,4713 × 3
$\ddot{\text{V}}$	1	: 0,3832	: 0,4795 × 2
$\dddot{\text{M}}$o	1	: 0,3872	: 0,4792
$\overset{\prime\prime\prime}{\text{A}}$s	1	: 0,4146 × 2	: 0,4703 × 2

1) Unter Annahme von Miller's $u = \infty p$ und $0 = \breve{p} \infty$.

Die Axen aller dieser Stoffe stehen folglich in einem ganz einfachen Verhältnifs zu einander. Die Krystalle sind auch alle in Richtung ihrer Hauptaxe ausgezogen und haben ihre deutlichsten Blätterdurchgänge in derselben verticalen Zone liegen. Ihre Isomorphie dürfte daher keinem Zweifel unterliegen. Dagegen scheint das Schwefelarsen ($\dddot{As}$), wenigstens nach unserer bisherigen Kenntnifs über seine Krystallformen zu schliefsen, nicht isomorph zu seyn mit den analog zusammengesetzten und in demselben System krystallisirenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon und Wismuth.

XVI. *Chemisch-analytische Beiträge; von Heinr. Rose.*

Ueber die quantitative Bestimmung des Zinns.

Die gewöhnliche Scheidung des Zinns von anderen Metallen besteht bekanntlich darin, dafs man die Legirung durch Salpetersäure oxydirt, und das in Salpetersäure ungelöste Zinnoxyd von den in dieser Säure gelösten Metalloxyden trennt. Man bewirkt am besten die Oxydation in einem geräumigen Kolben, um, nachdem man die Säure hinzugefügt und die heftige Einwirkung aufgehört hat, das Ganze so lange erhitzen zu können, bis keine Zersetzung der Säure mehr stattfindet. Dann spült man den Inhalt des Kolbens in eine Porcellanschale, und dampft in derselben das Ganze so weit ab, bis die Salpetersäure fast verjagt worden ist; darauf fügt man Wasser hinzu, und wäscht das Zinnoxyd so lange aus, bis das Waschwasser das Lackmuspapier fast nicht röthet.

Diese Methode giebt in sehr vielen Fällen Resultate, die genau sind, kann aber in manchen Fällen sehr unge-

naue Resultate geben. Im Allgemeinen können nur solche Oxyde auf diese Weise vom Zinnoxyd getrennt werden, die zu den stark basischen gehören.

Soll in einer oxydirten Verbindung durch Salpetersäure das Zinnoxyd von anderen Oxyden getrennt werden, so mufs sie vorher, wenn es angeht, durch Wasserstoffgas reducirt werden. Man bewirkt die Reduction sehr leicht in einem kleinen Porcellantiegel, und bedient sich dazu eines ähnlichen Apparats, wie er vor einiger Zeit von mir für die Behandlung der Schwefelmetalle durch Wasserstoffgas empfohlen worden ist [1]).

Eine zweite Methode der Trennung des Zinnoxyds von anderen Oxyden ist die durch Schwefelsäure. Ist in einer Lösung das Zinnoxyd als Modification *b* enthalten, so wird dasselbe durch Schwefelsäure schon in nicht sehr verdünnten Lösungen gefällt. Die Modification des Zinnoxyds *a* (aus dem Zinnchlorid erhalten) kann aber auch durch Schwefelsäure vollständig gefällt werden, wenn die Lösung mit vielem Wasser verdünnt wird. — Der Niederschlag mufs erst nach längerem Stehen filtrirt werden; er läfst sich dann gut mit reinem Wasser auswaschen. Filtrirt man das Zinnoxyd ehe es sich vollständig abgesetzt hat, so können die Theilchen des suspendirten Oxyds das Filtrum dergestalt verstopfen, dafs die Flüssigkeit nicht mehr durch die Poren des Papiers dringen kann. Bei fast keinem anderen Oxyde oder bei irgend einem Niederschlage überhaupt finden ähnliche Schwierigkeiten statt, wie bei dem Filtriren des Zinnoxyds, wenn man nicht dabei die Vorsicht beobachtet, es sich völlig absetzen zu lassen. Enthält eine Lösung von Zinnchlorid keine freie Chlorwasserstoffsäure, so wird nach Hinzufügung von sehr vielem Wasser und von verdünnter Schwefelsäure das Zinnoxyd schnell gefällt, und setzt sich auch bald ab; es ist aber auch in diesem Falle zweckmäfsig, die klare Flüssigkeit abzugiefsen, und für sich zu filtriren, und dann erst den Niederschlag auf das Filtrum zu bringen, der sich dann leicht auswaschen

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 120.

läfst. Enthält indessen das Zinnchlorid freie Chlorwasserstoffsäure, so wird auch dann das Zinnoxyd nach Hinzufügung von vielem Wasser durch verdünnte Schwefelsäure vollständig gefällt, der Niederschlag setzt sich indessen weit später ab, und man darf vor 12 oder 24 Stunden nicht filtriren. Wenn das Zinnoxyd *b* in einer Lösung enthalten ist, so enthält diese gewöhnlich viel Chlorwasserstoffsäure, die Lösung mufs daher nach Verdünnung mit Wasser und nach Fällung mit Schwefelsäure besonders lange stehen, ehe man die Fällung filtrirt, oder die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abgiefst. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht, und zwar mit einem Zusatze von etwas kohlensaurem Ammoniak, (durch welches nichts vom Zinnoxyd verflüchtigt wird, wenn kein Chlor mehr in demselben enthalten ist).

Löwenthal hat vorgeschlagen statt der Schwefelsäure zur Fällung des Zinnoxyds eine Lösung von schwefelsaurem Natron anzuwenden. Die Fällung des Zinnoxyds wird durch dieses Salz sehr gut vollständig bewirkt, wie auch durch Lösungen anderer schwefelsaurer Salze. Löwenthal hat auch andere Salze, wie z. B. das salpetersaure Ammoniak zur Fällung des Zinnoxyds angewandt, aber alle diese Fällungen haben keine Vortheile vor der Anwendung der verdünnten Schwefelsäure und letztere kann oft angewandt werden, wenn schwefelsaure Salze keine Anwendung finden können.

Wenn man das Zinnoxyd vermittelst der Schwefelsäure aus einer Lösung in Chlorwasserstoffsäure gefällt hat, so mufs man den Niederschlag von aller Chlorwasserstoffsäure durchs Auswaschen befreit haben, weil sonst beim Glühen etwas Zinnchlorid verflüchtigt werden könnte. Wird das Waschwasser nicht benutzt, so kann dasselbe vermittelst salpetersauren Silberoxyds auf einen Chlorgehalt geprüft werden.

Man kann indessen auch bei der Fällung des Zinnoxyds durch Schwefelsäure bisweilen zu falschen Resultaten gelangen, wenn in der Lösung gewisse Substanzen enthalten

sind, welche mit dem Zinnoxyd gemeinschaftlich durch
Felsäure gefällt werden, und nicht aus dem Nieder
durch Chlorwasserstoffsäure entfernt werden könne
diesen gehört besonders Phosphorsäure, welche in
tender Menge sich mit dem Zinnoxyd verbinden kann
hält die Lösung des Zinnoxyds, aus welcher man da
durch Schwefelsäure gefällt hat, sehr viel Chlorwasser
säure, so ist die Menge der Phosphorsäure, welche zu
mit dem Zinnoxyd gefällt wird, zwar etwas, aber doch
viel geringer, als wenn keine oder nur sehr wenig
Chlorwasserstoffsäure vorhanden war [1]).

Ist Zinn in einer Legirung mit anderen Metallen
bunden, welche durch Schwefelsäure vom Zinnoxyd getre
werden sollen, so wird diese zuerst mit Salpetersäure
Kolben eben so behandelt, als wenn die Trennung
durch diese Säure bewirkt werden soll. Nachdem
aber den größten Theil der Salpetersäure in der Porcell
schale abgedampft hat, befeuchtet man die Masse mit ni
zu schwacher Chlorwasserstoffsäure, und läfst dieselbe ei
viertel oder eine halbe Stunde damit in Berührung, ohn
sie damit zu erhitzen; man kann sie zwar höchst schwa
erwärmen, aber auch das ist nicht nothwendig. (Wend
man hingegen eine schwächere Chlorwasserstoffsäure an, s
mufs das Zinnoxyd mit derselben gekocht werden.) Durc
darauf hinzugefügtes Wasser löst sich Alles auf; ist dief
nicht der Fall, so war das Zinnoxyd nicht gleichförmig mi

1) Als Hr. Oesten eine Lösung von 2,574 Grm. krystallisirten Zinnchlo-
ridhydrats mit phosphorsaurem Natron versetzte (wodurch ein weifser
Niederschlag entstand) und dann noch Schwefelsäure hinzufügte, wog
der nach 24 Stunden filtrirte und ausgewaschene Niederschlag nach dem
Glühen 1,478 Grm. Er bestand also (vorausgesetzt, dafs er kein Na
tron enthielt) im Hundert aus 76,19 Zinnoxyd und 23,81 Phosphorsä
Es wurde darauf eine Lösung von 2,955 Grm. Zinnchloridhydrat
vieler Chlorwasserstoffsäure versetzt, und darauf phosphorsa
und Schwefelsäure hinzugefügt. Der Niederschlag, der
1,618 Grm. wog, bestand also im Hundert aus
20,09 Phosphorsäure.

der Säure befeuchtet worden. In der Lösung fällt man das Zinnoxyd durch verdünnte Schwefelsäure.

Als Hr. Oesten 1,161 Grm. krystallisirtes Zinnchloridhydrat in vielem Wasser gelöst durch verdünnte Schwefelsäure fällte, erhielt er 0,508 Grm. Zinnoxyd. Diese entsprechen aber 0,881 Grm. Zinnchlorid, welche sich mit 0,280 Grm. Wasser zu Hydrat verbinden.

Als 1,112 Grm. metallisches Zinn auf die oben angeführte Weise mit Salpetersäure oxydirt, das Oxyd durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Schwefelsäure gefällt wurde, erhielt Hr. Oesten nur 1,399 Grm. Zinnoxyd, welche nur 1,100 Grm. Zinn entsprechen. Aber die filtrirte Flüssigkeit hatte nicht lange genug gestanden, und trübte sich nach länger als 12 Stunden, und die Trübung konnte wohl dem Verlust entsprechen. Als aber der Versuch wiederholt, die Flüssigkeit vor der Fällung mit Schwefelsäure noch stärker verdünnt, und der Niederschlag noch länger gestanden hatte, war alles Zinnoxyd vollständig gefällt worden.

Bekanntlich hat vor einiger Zeit Reynoso eine Methode der Bestimmung der Phosphorsäure vorgeschlagen, die darauf beruht, dafs Zinnoxyd mit einer gewissen Menge von Phosphorsäure verbunden, in Salpetersäure nicht löslich ist. Es ist eine bedeutende Menge von Zinnoxyd nothwendig, um Phosphorsäure aus einer salpetersauren Lösung auszuscheiden. Man gebraucht mehr als 4 bis 5 Atomgewichte vom Zinnoxyd gegen ein Atomgewicht der Phosphorsäure, oder fast eben so viele Gewichtstheile und man mufs der Sicherheit wegen die acht- oder zehnfache Menge vom Zinnoxyd anwenden. Die ungelöste Verbindung von Phosphorsäure und Zinnoxyd ist nicht nach bestimmten einfachen Verhältnissen zusammengesetzt, und bei den verschiedenen Versuchen ist das Verhältnifs zwischen Zinnoxyd und Phosphorsäure ein anderes. Als Hr. Oesten 0,899 Grm. metallisches Zinn und 1,736 Grm. phosphorsaures Natron ($\dot{Na}^2 \dot{H} \ddot{P} + 24 \dot{H}$) oder ungefähr 3 Atome Zinn und 1 Atom Phosphorsäure mit Salpetersäure behandelte, erhielt

er eine Verbindung von 1,143 Grm. Zinnoxyd und 0,215 Grm. Phosphorsäure die also 5 At. Zinnoxyd gegen 1 At. Phosphorsäure enthielt. In einem anderen Versuche erhielt er aus 0,545 Grm. Zinn und aus 3,453 Grm. phosphorsaurem Natron oder aus ungefähr 1 At. Zinn mit 1 At. Phosphorsäure eine Verbindung von 0,693 Grm. Zinnoxyd und 0,162 Grm. Phosphorsäure, in welcher 4 At. Zinnoxyd gegen 1 At. Phosphorsäure vorhanden war. In beiden Fällen enthielt die vom phosphorsauren Zinnoxyd abfiltrirte Flüssigkeit noch viel Phosphorsäure.

Ist das Zinnoxyd stark geglüht worden, so lösen die meisten Säuren nur Spuren davon auf. Wird indessen das geglühte Zinnoxyd im fein zertheilten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, die mit sehr wenigem Wasser verdünnt worden ist, so lange erhitzt, bis ein Theil der Schwefelsäure fortgeraucht ist, so löst es sich in der Säure zu einem dicken Syrup auf, der aber, wenn er mit einer hinreichenden Menge von Wasser verdünnt wird, alles aufgelöste Zinnoxyd fallen läfst. Schmelzt man das geglühte Zinnoxyd mit saurem schwefelsaurem Kali, so löst es sich in dem schmelzenden Salze auf; wenn man indessen die geschmolzene Masse auch nur mit wenigem Wasser behandelt, so kann man keine Lösung bewirken, sondern das Zinnoxyd scheidet sich aus.

Das als Zinnstein in der Natur vorkommende Zinnoxyd löst sich auch im fein gepulverten Zustande beim Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure nicht auf; es kann auch nicht durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen werden. Man mufs es mit Alkalihydrat schmelzen; dann löst sich das entstandene zinnsaure Alkali im Wasser vollständig auf.

Trennung des Zinns vom Kupfer.

Die gewöhnliche Trennung beider Metalle ist die durch Salpetersäure. Wenn man mit aller Vorsicht genau so verfährt, wie oben erwähnt worden ist, so erhält man eine höchst geringe Menge von Zinnoxyd mehr als man erhalten

sollte, und in dem erhaltenen Oxyd kann man durch das Löthrohr Spuren von Kupfer nachweisen. 1,298 Grm. metallisches Zinn gemeinschaftlich mit einer unbestimmten Menge von Kupfer mit Salpetersäure behandelt, die oxydirte Masse abgedampft, und so stark erhitzt, dafs sie schwarz zu werden anfing, gaben nach Befeuchtung mit Salpetersäure nach Hrn. Oesten 1,657 Grm. Zinnoxyd; es hätten der Berechnung nach nur 1,651 Grm. erhalten werden müssen. Wird dagegen die durch Salpetersäure oxydirte Masse nach dem Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, das Ganze darauf in Wasser gelöst, und das Zinnoxyd durch Schwefelsäure gefällt, so erhält man dasselbe vollkommen rein vom Kupferoxyd und die ganze Menge desselben ist in der vom Zinnoxyd getrennten Flüssigkeit enthalten.

Im zertheilten Zustand lassen sich die Verbindungen von Zinn und von Kupfer durch Schmelzen mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Alkali zerlegen. Durch Wasser löst sich aus der geschmolzenen Masse mit dem Schwefelzinn eine wiewohl aufserordentlich geringe Menge von Schwefelkupfer auf. Trennt man beide Metalle durchs Erhitzen in einer Atmosphäre von Chlorgas, so bleibt eine geringe Spur von Zinn beim Chlorkupfer.

Trennung des Zinns vom Wismuth.

Die Legirung beider Metalle kann nicht vermittelst Salpetersäure zerlegt werden. Es bleibt nach dem Abdampfen beim Zinnoxyd eine bedeutende Menge von Wismuthoxyd, damit eine röhtlichgelbe Verbindung bildend, die nicht durch fernere Behandlung mit Salpetersäure zerlegt, wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden kann. Man mufs die Legirung durch Schmelzen mit Schwefel und kohlensaurem Alkali, oder in Lösungen die Oxyde durch Schwefelammonium trennen.

Trennung des Zinns vom Blei.

Die Trennung der Legirung kann zwar durch Salpetersäure bewirkt werden, aber es ist nicht gut, oder doch

äufserst schwer möglich, das Zinnoxyd frei von Spuren von Bleioxyd zu erhalten. Man kann diese Spuren von Bleioxyd im Zinnoxyd nicht vermittelst des Löthrohrs entdecken, sondern nur beim Auflösen des letzteren in Schwefelammonium. Am zweckmäfsigsten ist es die Legirung mit Schwefel und kohlensaurem Alkali zu schmelzen. Auf dieselbe Weise wird auch am zweckmäfsigsten die leichtflüssige Legirung von Zinn, Wismuth und Blei zerlegt.

Trennung des Zinns vom Zink.

Die Trennung kann durch Salpetersäure bewirkt werden. Wie starke Basen überhaupt, so kann auch das Zinkoxyd vom Zinnoxyd sehr annähernd genau auf diese Weise geschieden werden.

Eben so gut und vielleicht noch besser, gelingt die Trennung nach Oxydation der Legirung durch Salpetersäure auf die oben beschriebene Weise durch Schwefelsäure. In Lösungen werden die Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas getrennt, nur mufs dann die Lösung nicht zu wenig freie Säure enthalten.

Trennung des Zinns vom Eisen.

Die Trennung beider Metalle kann nicht durch Salpetersäure bewerkstelligt werden. Werden beide Metalle auf die oben beschriebene Weise oxydirt, so löst sich merkwürdiger Weise das Zinnoxyd gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyd vollständig im Wasser auf, auch durch wiederholtes Abdampfen bis zur Trocknifs kann das Zinnoxyd nicht in den unlöslichen Zustand gebracht werden. Nur durch stärkeres Erhitzen der abgedampften Masse wird dasselbe in Salpetersäure unlöslich, aber dann löst diese Säure auch beim Erhitzen nur sehr wenig Eisenoxyd aus dem schwarzen Rückstande auf. Wird metallisches Zinn durch Salpetersäure oxydirt, zu der oxydirten Masse eine geringe Menge einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd hinzugefügt, das Ganze im Wasserbade zur Trocknifs abgedampft, die Masse mit Salpetersäure befeuchtet und endlich damit gekocht, so

wird dadurch kein Eisenoxyd gelöst; die oxydirte Masse sieht aber gelblich weifs aus. Durchs Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure kann sie im Wasser gelöst werden.

Eben so wird das Zinnoxyd mit viel Eisenoxyd verbunden niedergeschlagen, wenn beide Metalle als Chloride in einer sehr verdünnten Lösung enthalten sind, und diese mit Schwefelsäure versetzt wird. Dasselbe ist auch der Fall, wenn statt der Schwefelsäure zur Fällung schwefelsaures Natron angewandt wird.

Die Trennung beider Oxyde gelingt nur gut, wenn die chlorwasserstoffsaure Lösung derselben mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird. Es fällt Schwefelzinn gemengt mit Schwefel nieder, während Eisenoxydul gelöst bleibt.

Wird eine Verbindung von Zinn und Eisen mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt zwar das Schwefeleisen ungelöst, während das Schwefelzinn aufgelöst wird, aber ein kleiner Theil des Schwefeleisens löst sich förmlich gemeinschaftlich mit dem Schwefelzinn im Schwefelnatrium auf, und theilt der Lösung desselben eine grüne Farbe mit. Aus dieser Lösung setzt sich weder durchs Erwärmen noch durch langes Stehen das Schwefeleisen ab. Diefs ist der Grund, weshalb, wenn Zinnlegirungen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen worden sind, die geschmolzene Masse mit Wasser häufig eine grüne Lösung giebt. Die kleinste Menge von Schwefeleisen kann der Lösung des Schwefelzinns im Schwefelnatrium eine grüne Farbe mittheilen, während dieselbe sonst bei Gegenwart des Schwefelnatriums im Maximum von Schwefel nur gelb aussieht.

Besser als durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel gelingt die Trennung des Zinns vom Eisen auf die Weise, dafs man beide durch Salpetersäure oxydirt, oder durch Königswasser auflöst, und die Trennung der Oxyde dann, wie schon oben angeführt, durch Schwefelwasserstoffgas oder auch durch Schwefelammonium bewirkt. Durchs Erwärmen bleibt das Schwefeleisen in ei-

nem Zustand ungelöst zurück, dafs es mit Wasser, zu welchem man Schwefelammonium hinzugefügt hat, ausgewaschen werden kann.

Trennung des Zinns vom Mangan.

Sollten beide als Legirung der Analyse unterworfen werden, so würde die Trennung nicht durch Salpetersäure geschehen können. Uebergiefst man metallisches Zinn mit einer Lösung von salpetersaurem Manganoxydul und mit freier Salpetersäure und kocht, so ist das sich ausscheidende Zinnoxyd von chocoladenbrauner Farbe und kann auf keine Weise durch Salpetersäure vom Manganoxyd befreit werden.

Werden hingegen die Oxyde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so kann in der Lösung, nachdem sie mit der gehörigen Menge von Wasser verdünnt worden ist, das Zinnoxyd vollständig durch Schwefelsäure gefällt werden. Es ist vollkommen manganfrei.

Trennung des Zinns vom Silber.

Die Trennung der Metalle kann durch Salpetersäure geschehen; auch durch Schmelzen der Legirung mit Schwefel und kohlensaurem Alkali, so wie in Lösungen durch Schwefelammonium.

Trennung des Zinns vom Golde.

Bei einem Ueberschufs des Zinns gegen Gold kann die Trennung auf die Weise geschehen, dafs man die zertheilte Legirung mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure kocht, zu welcher man vorsichtig Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Beim Erhitzen löst sich das Zinn in der Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorür auf. Man erhitzt so lange, bis die Schwefelsäure anfängt sich stark zu verflüchtigen, es wird dadurch Zinnoxyd gebildet, das sich in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, während das Gold fein zertheilt ungelöst zurückbleibt. Mischt man das Ganze mit vielem Wasser, so schlägt sich das Zinnoxyd vollständig

nieder, aber gemengt mit sehr vielem fein zertheiltem Golde, damit eine purpurrothe Fällung bildend. Erwärmt man diesen Niederschlag mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Zinnoxyd bei Zusatz von Wasser auf, und das Gold bleibt rein zurück.

Eine Legirung aber, welche sehr viel Gold enthält, wird von concentrirter Schwefelsäure auch bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Man mufs sie in Königswasser auflösen. Aus der Lösung kann nach Verdünnung mit vielem Wasser das Zinnoxyd durch Schwefelsäure gefällt werden; in der vom Zinnoxyd getrennten Flüssigkeit fällt man das aufgelöste Gold (am besten durch schwefelsaures Eisenoxydul).

Diese Art der Trennung giebt gute Resultate. Auf eine ähnliche Weise würde das Zinn vielleicht auch vom Platin getrennt werden können.

Trennung des Zinnoxyds von der Magnesia und den alkalischen Erden.

Ich habe schon früher bemerkt, dafs die Bestimmung der Alkalien in ihrer Verbindung mit den Säuren des Arseniks, des Antimons und des Zinns auf keine Weise so leicht und so sicher ausgeführt werden könne, als durch Erhitzung derselben mit Salmiak [1]). Wendet man diese Methode auf die Trennung der Magnesia von diesen metallischen Säuren an, so glückt sie nicht bei der arseniksauren Magnesia [2]). Es ist ferner schwer, aus der antimonsauren Magnesia, selbst bei einer mehrmaligen Erhitzung mit Salmiak, alles Antimon zu verjagen. Aus den Verbindungen des Zinnoxyds mit der Magnesia dagegen kann schon durch einmaliges Glühen mit Salmiak das Zinn fast vollständig verflüchtigt werden. Der Rückstand besteht dann aus einer Mengung von Chlormagnesium und von Magnesia und enthält nur Spuren von Zinnoxyd, die durch eine nochmalige Behandlung mit Salmiak ganz entfernt werden. Der

1) Pogg. Ann. Bd. 73, S. 582.
2) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 578.

Rückstand wird in einer Säure gelöst, und die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Die Verbindungen der alkalischen Erden mit der Arseniksäure können zwar durchs Glühen mit Chlorammonium zerlegt werden, aber bei weitem schwerer als die Verbindungen der Arseniksäure mit den Alkalien. Es gehört eine oft erneuerte, gewöhnlich eine fünfmalige Behandlung mit Salmiak dazu um alles Arsenik zu verjagen. — Die Verbindungen der alkalischen Erden mit der Antimonsäure können dagegen weit leichter durch Salmiak zersetzt werden. Oft wird schon durch eine einmalige Behandlung mit Chlorammonium alles Antimon verflüchtigt [1]). — Eben so wird aus den Verbindungen des Zinnoxyds mit den alkalischen Erden, namentlich mit der Kalkerde, oft schon durch einmaliges Glühen mit Chlorammonium das Zinn verjagt; der Sicherheit wegen unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung mit Salmiak, um die letzten etwaigen Spuren von Zinnoxyd ganz vollständig fortzutreiben

Bestimmung der Mengen von Zinnoxydul und von Zinnoxyd, wenn beide zusammen vorkommen.

Ich hatte früher vorgeschlagen, diese Bestimmung durch Quecksilberchlorid zu bewirken, welches, wenn es in grofsen Ueberschufs angewendet wird, durch das Zinnchlorür zum Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, aus dessen Menge man die des Zinnoxyduls oder des Zinnchlorürs berechnen kann [2]). Durch spätere Versuche indessen habe ich mich überzeugt, dafs man auf diese Weise keine sichere Resultate erhält. Hat man in einer Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür durch eine Lösung erzeugt,

1) Durch zweimalige Behandlung von 0,454 Grm. antimonsaurer Baryterde mit Chlorammonium erhielt Hr. Oesten 0,202 Grm. Chlorbaryum, welche 0,149 Grm. Baryterde entsprechen, die 0,015 Sauerstoff enthalten. Der Verlust von 0,305 Grm. ist Antimonsäure, die 0,076 Sauerstoff enthält, also fast genau 5 mal so viel als die Baryterde.

2) Ausführliches Handbuch der analyt. Chemie Bd. 2, S. 291.

welche beide Chlorverbindungen des Zinns enthält, so läfst sich dasselbe von der Flüssigkeit, welche Zinnchlorür enthält, sehr schwer trennen. Letzteres läuft opalisirend durchs Filtrum, und ist durch kein Mittel klar zu erhalten. Man erhält daher etwas Quecksilberchlorür weniger, als man erhalten sollte. Als Hr. Oesten 0,452 Grm. metallisches Zinn in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung mit Zinnchlorid vermischt hatte, erhielt er nur 1,627 Grm. Quecksilberchlorür, welche nur 0,407 Grm. metallischem Zinn entsprechen. Ein Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure, von Chlornatriumlösung, so wie von Alkohol konnte das trübe Durchlaufen der Flüssigkeit nicht verhindern. Fügt man viel Chlornatrium hinzu, so wird neben dem Quecksilberchlorür auch Zinnoxyd gefällt.

Sucht man aus Lösungen, die Zinnoxydul und Zinnoxyd enthalten, letzteres durch Schwefelsäure zu fällen, und ist dasselbe als die Modification *b* darin enthalten, so fällt neben dem Zinnoxyd auch Zinnoxydul, einen gelblichen Niederschlag (eine Verbindung beider Oxyde) bildend. Auch durch Ammoniak erhält man eine gelbliche Fällung. Enthielt die Lösung Zinnchlorid und Zinnchlorür, und fügt man nach Verdünnung mit vielem Wasser Schwefelsäure hinzu, so ist der Niederschlag weifs, aber er erhält durch Ammoniak eine gelbliche Färbung.

Wird eine Lösung vom reinsten Zinnchlorür, das vollkommen frei von Zinnoxyd ist, mit Chlorwasserstoffsäure und mit Schwefelsäure in einem vollkommen verschlossenen Stöpselglas vermischt, so bleibt das Ganze einige Stunden hindurch vollkommen klar, dann aber fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben. Beim Zutritt der Luft erfolgt diese Trübung in der Lösung schon nach einigen Minuten und es setzt sich ein gelblicher Niederschlag ab.

Es ist um so mehr zu bedauern, dafs die quantitative Trennung des Zinnoxyduls vom Zinnoxyd so schwer ist, da auch die maafsanalytischen Bestimmungen, welche man vorgeschlagen hat, sich nicht bewährt haben.

Sind diese Säuren in einer Lösung, so kann die Trennung sowohl durch Schwefelwasserstoffgas, als auch durch Schwefelammonium bewirkt werden. Will man indessen in einer festen Verbindung die Trennung auf die Weise bewirken, dafs man dieselbe mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron schmelzt, so wird zwar durch Wasser alles Schwefelzinn aufgelöst, und die Titansäure bleibt vollständig ungelöst zurück, aber wenn auch das Schmelzen bei einer nicht sehr hohen Temperatur statt gefunden hat, und der Ueberschufs des Schwefels höchstes Schwefelnatrium erzeugt hat, so hat sich doch eine geringe Menge von unlöslichem titansaurem Natron gebildet, und die ausgewaschene Titansäure zeigt daher nach dem Glühen beim Zutritt der Luft einen sehr kleinen Ueberschufs an Gewicht, der aus Natron besteht. Um die Menge des Natrons in der Titansäure zu bestimmen, erhitzt man dieselbe mit ungefähr 4 bis 5 Theilen sehr reinen Chlorammoniums so lange, bis letzteres vollständig verjagt worden ist. Die geglühte Titansäure behandelt man mit Wasser, welches etwas Chlornatrium auflöst. Das Gewicht der ausgewaschenen und geglühten Titansäure stimmt überein mit der Menge des Chlornatriums, welche man durch Abdampfen des Waschwassers erhalten hatte. Als Hr. Oesten Zinnoxyd und 1,084 Grm. Titansäure mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen hatte, erhielt er nach dem Auswaschen 1,093 Grm. Titansäure. Durch Behandlung mit Chlorammonium und mit Wasser verminderte sich dieses bis auf 1,084 Grm. und das Wasser hatte 0,017 Grm. Chlornatrium aufgenommen, die 0,009 Grm. Natron oder der Differenz zwischen den beiden Zahlen entsprechen.

Obgleich das Zinnoxyd mit Salmiak gemengt sich schon nach einmaliger Behandlung durchs Glühen leicht und vollständig verflüchtigt, und die reine Titansäure mit Chlorammonium geglüht, sich an Gewicht nicht verändert, so können beide, wie ich dieſs schon früher bemerkt habe [1]), durch Behandlung mit Salmiak nicht von einander getrennt werden, weil gemeinschaftlich mit dem Zinnoxyd sich etwas Titansäure verflüchtigt.

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 568.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1861. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXII.

I. *Ueber das Verhalten der aus Kieselsäure bestehenden Mineralien gegen Kalilauge;* von C. Rammelsberg.

Im Jahre 1833 erschien von Fuchs in München eine inhaltreiche Arbeit »über den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) fester Körper« [1]). Es wurde in derselben auf einen Gegensatz in der inneren und äufseren Beschaffenheit der Masse eines festen Körpers hingewiesen, welchen man früher nicht beachtet hatte; denn während ein *krystallisirter* Körper sich ebensowohl durch eine äufsere bestimmte, ihm wesentliche und eigenthümliche geometrische Form (Krystallform), als auch durch eine innere bestimmte und von jener abhängige Structur charakterisirt, und seine Eigenthümlichkeit auch dann noch bewahrt, wenn die Umstände bei seiner Bildung die vollkommene Entwicklung der äufseren Form nicht erlaubten, so lehrte Fuchs, dafs es auch einen Zustand der Masse fester Körper gebe, welcher durch das Fehlen jeder bestimmten äufseren und inneren Form (Structur) bezeichnet sey, und diesen Zustand nannte er den *amorphen*.

Der hochverdiente Chemiker und Mineralog zeigte, dafs eine und dieselbe chemische Substanz, einfach oder zusammengesetzt, fähig sey, in dem einen wie dem anderen Zustande zu erscheinen; er bewies diefs an der Kieselsäure, und stellte der krystallisirten Kieselsäure oder dem Quarz die amorphe Säure oder den Opal gegenüber. Am Glase, am Schwefel, der arsenigen Säure, und später [2]) am Schwe-

1) Schweigg. Journ. Bd. 67, S. 418.
2) Pogg. Ann. Bd. 31, S. 577.

felantimon und Schwefelquecksilber wurden beide Zustände, so wie der Uebergang des Körpers aus dem einen in den anderen erläutert.

Es bedarf hier keiner weiteren Ausführung dieses Gegenstandes. Mit der Erkenntnifs des Amorphismus war es aber nothwendig geworden, die sogenannten *dichten* Massen genauer zu prüfen, in welchen namentlich manche Mineralien vorzukommen pflegen. Wenn, wie so häufig, ja gewöhnlich, die Bildung zahlreicher Krystalle eines Körpers auf beschränktem Raum erfolgt, wenn Krystallaggregate entstehen, so wird die vollkommene Ausbildung der äufseren Form unmöglich, es entstehen die *krystallinischen* Massen, in welchen die einzelnen Krystalle, je nachdem es der Raum ihnen erlaubte, entweder symmetrisch, oder überwiegend in einer Richtung vergröfsert erscheinen, und so die körnige, stängliche (nadelförmige, faserige) und blättrige (tafelartige, schuppige) Textur oder Zusammensetzung hervorbringen. Wenn aber die einzelnen Krystalle sich nicht mehr erkennen lassen, so wird die Masse *dicht*, texturlos. Solche dichte Massen müssen nun wohl unterschieden werden von amorphen Massen, und dazu können allein optische und chemische Hülfsmittel so wie das spec. Gew. dienen, denn es bleibt doch stets unsicher, in solchen Fällen aus dem glatten muschligen Bruch, dem stärkeren Glanz der Bruchflächen und dem Durchscheinenden der Masse den Schlufs zu ziehen, sie sey amorph, nicht aber dicht, d. h. kryptokrystallinisch.

Bei der ungemeinen Verbreitung der Kieselsäure in der Natur läfst sich begreifen, dafs dichte Massen von ihr sehr häufig seyn werden. Dahin gehören vor allen *Hornstein*, *Kieselschiefer*, *Chalcedon* und *Feuerstein*, von denen insbesondere die beiden letzten nicht selten Aehnlichkeit mit Opal haben, was Bruch und äufseres Ansehen betrifft. Schon Fuchs hat ihnen aus diesem Grunde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und ist zu dem Schlufs gelangt, *dafs Chalcedon und Feuerstein*, in den meisten Fällen wenigstens, *Gemenge von Quarz und Opal seyen*, und dafs man die dichten Abänderungen des Quarzes zu unterschei-

den habe in opalfreie (Hornstein, Kieselschiefer, Kascholong) und opalhaltige (Chalcedon, Feuerstein).

Fuchs zog diesen Schlufs aus einigen, und man mufs sagen, wenigen chemischen Versuchen, nämlich aus dem Verhalten jener Mineralien gegen Kalilauge. Er hatte sich überzeugt, dafs gepulverter Quarz sich durch Kochen mit Kalilauge nur wenig auflöst, dafs aber Opal, selbst in Stücken, in der Lauge leicht auflöslich ist. Es war dadurch ein Mittel gegeben, zu erkennen, ob gewisse dichte Kieselsäuremassen aus Quarz, aus Opal oder aus einem Gemenge beider bestehen, in letzterem Falle selbst die relativen Mengen wenigstens annähernd zu bestimmen.

Chalcedon in Gestalt einer geschliffenen Platte verlor, nachdem er ein Jahr lang in mäfsig concentrirter Kalilauge gelegen, 39 Proc. an Gewicht, war bis auf einige zarte Streifen weifs und undurchsichtig geworden, und die aufgelöste Kieselsäure entsprach dem Gewichtsverlust des Minerals. Fein gepulverter Chalcedon gab an kochende Kalilauge eine bedeutende Menge Kieselsäure ab; aus einem sächsischen Chalcedon wurden in dieser Art in einer halben Stunde 8,9 Proc. aufgelöst.

Feuerstein in dünnen Splittern, zehn Minuten der Wirkung von kochender Kalilauge ausgesetzt, wurde ebenfalls weifs und undurchsichtig, hatte aber nur 1,7 Proc. verloren. Feines Pulver, eine halbe Stunde mit verdünnter Lauge gekocht, trat an diese 7,5 Proc. Kieselsäure ab.

Fuchs wies darauf hin, dafs das spec. Gewicht des Chalcedons und Feuersteins gleichfalls das Vorhandenseyn von Opalmasse in ihnen beweise, denn es sey immer geringer als das des Quarzes.

Später hat Bischof gefunden [1]), dafs Chalcedon von Idar, der von Quarz sorgfältig befreit war, als mäfsig feines Pulver eine halbe Stunde mit verdünnter Kalilauge gekocht, 1,98 Proc. Kieselsäure abgab.

An und für sich ist es nicht unwahrscheinlich, dafs dichte Massen vorkommen können, welche aus Quarz und Opal

1) Lehrb. d. Geol II, 1244.

bestehen, obwohl wir ganz und gar
kennen, welche die Bildung der kry
amorphen Kieselsäure veranlafst haben.
sind die wenigen Versuche nicht, aus we
Existenz solcher Gemenge geschlossen ha
sen, dafs ein krystallisirter Körper merkl
in seinem Verhalten gegen Reagentien z
er in gröfseren Krystallen, oder als Pulver
wobei er dem Angriff eine gröfsere Ober
Deshalb wird das Auflösen und Aufschlie
pers durch feines Pulvern so sehr beschleuni
Masse, welche ein Aggregat von äufserst kle
halb nicht mehr erkennbaren Krystallen ist,
wohl ähnlich dem künstlich zerkleinerten Kr
ten, d. h. leichter auflösen, und es ist dies j
oft ausgesprochene Ansicht.

H. Rose in seiner wichtigen Abhandlung üb
schiedenen Zustände der Kieselsäure [1]) sagt, dafs
halten des krystallisirten Zuckers entsprechend au
Quarzes sey, der im dichten Zustande von Lösu
leichter angegriffen wurde als im deutlich krystallis
ist der Ansicht, *Chalcedon und Feuerstein seyen*
Quarz; sie haben dasselbe spec. Gewicht, dieselb
dasselbe optische Verhalten wie der Quarz. Wie m
steht diese Annahme im Widerspruch mit der von
welcher beide Mineralien für Gemenge von Quar
Opal erklärt. Es tritt dies ganz klar hervor in H. R
Angabe, fein gepulverter Quarz verhalte sich gegen
lische Laugen ganz gleich dem feingepulverten Feuerste
Nur geringe Mengen von amorpher Kieselsäure enthalten,
nach H. Rose in der dichten Kieselsäure Ehrenberg
namentlich im Feuerstein, in welchem Ehrenberg
amorpher Kieselsäure bestehende Infusorienreste nachg
wiesen hat.

Es ist hier, nach meiner Ansicht, ein Punkt nicht zu

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 1.
2) S. die weiterhin mitgetheilten Versuche.

übersehen, auf den man bisher vielleicht nicht hinreichend geachtet hat. Die Selbstständigkeit und Eigenthümlichkeit eines Körpers ergiebt sich leicht, wenn er in Krystallen vorkommt. Auch krystallinische Aggregate, so lange sie erkennbar sind, lassen keinen Zweifel übrig. Eine dichte Masse aber kann ein Gemenge seyn, worin der eine oder andere Gemengtheil überwiegt. Nur das chemische Verhalten kann da entscheiden, und wenn das Gemenge möglicherweise aus derselben chemischen Substanz in mehreren verschiedenen Zuständen besteht, wie im vorliegenden Fall, so mufs man zu vergleichenden Versuchen über das Verhalten solcher Massen zu Reagentien seine Zuflucht nehmen. Niemand wird behaupten wollen, dafs die Bezeichnung dichter Kieselsäuremassen als Hornstein, Chalcedon, Feuerstein eine scharfe sey. Kein Kennzeichen dieser Mineralien ist so präcis, um ihren Begriff festzustellen. Ist alles, was man Chalcedon nennt, von gleicher Beschaffenheit? Giebt es Chalcedon, der nur dichter Quarz, und giebt es solchen, der ein Gemenge von jenem und von Opal ist? Und vom Feuerstein gilt das Gleiche. Wenn wirklich Gemenge beider Arten von Kieselsäure vorkommen, so hat ihre Unterscheidung an und für sich (oryktognostisch) überhaupt geringe Bedeutung, und es kann dann Chalcedon und Feuerstein geben, welche sehr wenig Opal enthalten, deshalb in ihrem Verhalten dem Quarz fast gleichkommen, während andere opalreiche sich in ihrem Verhalten von jenen merklich unterscheiden werden. Fuchs hat solche opalreiche Gemenge, die demgemäfs das Ansehen des Opals haben, beschrieben. Als er einen milchweifsen Opal ein halbes Jahr in Kalilauge aufbewahrt hatte, war ein lockeres Skelet übriggeblieben, welches sich wie Quarz verhielt.

Ich habe das Verhalten der Kalilauge zu einer gewissen Zahl aus Kieselsäure bestehender Massen untersucht, um die Frage zu lösen, ob es darnach möglich sey, wie Fuchs angenommen hat, die gemengte Natur des Chalcedons, Feuersteins u. s. w. zu erkennen.

Quarz.

Gepulverter Quarz ist nach Fuchs und H. Rose durchaus nicht unauflöslich in Kalilauge. Nach Letzterem lösten sich 0,9 Proc. in einer Kalilauge auf, welche 3,8 Proc. aus Feuerstein auszog, und die künstlich dargestellte amorphe Säure mit Leichtigkeit auflöste.

Ein *derber weifser Quarz* von Querbach in Schlesien wurde fein gepulvert. Ein Theil des Pulvers verlor beim Glühen 0,27 Proc. Ein anderer Theil wurde mit concentrirter Kalilauge (1 Th. Kalihydrat gegen 3 Th. Wasser) in einer Silberschale eine halbe Stunde gekocht, der ausgewaschene Rückstand nach dem Trocknen ganz gelinde geglüht und gewogen, und diese Operation noch zweimal mit Anwendung neuer Lauge wiederholt. Auf wasserfreien Quarz berechnet, betrug in diesen drei Versuchen

der Rückstand	die aufgelöste Kieselsäure
97,76 Proc.	2,24 Proc.
94,96 »	5,04 »
92,25 »	7,75 »

Es folgt hieraus, dafs concentrirte Kalilauge das Pulver von derbem Quarz in gar nicht unbedeutender Menge auflöst.

Grauer Hornstein von Schneeberg verlor in zwei Versuchen:

	I.	II.
über Schwefelsäure	0,37 Proc.	0,45 Proc.
beim Glühen	1,86 »	1,90 »
im Ganzen	2,23 Proc.	2,35 Proc. [1]).

Nach zweimaliger Behandlung des feinen Pulvers mit kochender Kalilauge betrug der Rückstand 87,18 und 85,0 Procent.

Achat. Ein aus vielfachen zarten Schichten von weifser und rother Farbe bestehendes rohes Exemplar, angeblich aus Sachsen. Spec. Gew. = 2,661.

	I.	II.
Verlust über Schwefelsäure	= 0,13 Proc.	0,14 Proc.
» beim Glühen	= 0,26 »	0,21 »
	0,39 »	0,35 Proc.

1) Klaproth fand nur 0,5 Proc. Wasser.

Das mäfsig feine Pulver gab an Kalilauge bei einmaligem Kochen nur 2,43 Proc. ab.

Opal.

1. *Hyalith von Walsch in Böhmen.* Schon Fuchs hat gefunden, dafs der Hyalith derjenige Opal sey, welcher sich am schwersten in Kalilauge auflöse, dafs er diefs aber, gleich den übrigen, auch nach dem Glühen thue. Der Wassergehalt dieses Hyaliths beträgt nach Graf Schaffgotsch und nach Damour 3 Proc., nach v. Kobell 4 Proc. Der Erstgenannte hat das geglühte Mineral aus 98,96 Kieselsäure, 0,83 Eisenoxyd und 0,21 Kalk bestehend gefunden [1]).

Sein Pulver verlor in meinen Versuchen über Schwefelsäure nichts, beim Glühen in zwei Versuchen 3,28 und 3,21 Proc. am Gewicht. Durch das Glühen wird der Hyalith opak, und nimmt eine Art von Farbenspiel an, eine Folge von äufserst feiner Zerklüftung der Masse, wovon man sich durch das Mikroskop überzeugen kann. Nach H. Rose bildet er im Feuer des Porcellanofens eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen.

Das spec. Gew. dieses Hyaliths ist vom Grafen Schaffgotsch = 2,16 und 2,15 gefunden; ich fand es = 2,185. Derselbe Beobachter hat bemerkt, dafs der geglühte Hyalith eine scheinbare Dichtigkeit von 1,34 — 1,39 — 1,5 zeigt, die bei stärkerem Glühen aber auf 1,8 und 2,0 steigt, mithin der von 2,2 nahe kommt. H. Rose beobachtete an dem im Porcellanofen geglühten Hyalith nach dem Pulvern das spec. Gew. = 2,148, nach dem feinsten Präpariren aber das von 2,2. Die scheinbar sehr geringe Dichte des geglühten Hyaliths kann eine Folge zahlloser Klüfte und Risse in der Masse seyn, sie kann aber auch möglicherweise daher rühren, dafs das geglühte Mineral Wasser anzieht, und dafs man also eigentlich die Dichte eines Hydrats bestimmt [2]). Wenn nun auch die amorphe Kiesel-

1) Pogg. Ann. Bd 68, S. 147.

2) Vgl. die Anm. in H. Rose's Abh. S. 24.

säure als Opal einen wechselnden und oft anseh
sergehalt zeigt, der auf das spec. Gew. von E
muſs, und auch die künstlich bereitete pulverig
Säure, wie H. Rose gezeigt hat, Wasser aufnim
ihr spec. Gew. nur = 2,15 ist, nach vorgängigem st
hen aber diese Fähigkeit, Wasser zu binden, i
ringerem Grade zeigt, so hat doch schon Graf
gotsch gefunden, daſs ein milchweifser Opal (Ka
von den Färöern, der 3,5 Proc. Wasser enthält,
sen Dichte = 1,97 ist, geglüht die Dichte von 1,8
sowohl wenn er in Wasser als auch in Terpent
wogen wird. Beim Hyalith habe ich diefs bestätigt
den, denn das spec. Gew. des geglühten Minerals (a
bes Pulver) war in Wasser = 1,475 — 1,507, in a
tem Alkohol = 1,465. Es kann also diese geringe
nur von der Porosität der Masse herrühren, welche s
ist, daſs die Flüssigkeit nicht eindringt, und man die
stanz zuvor, wie H. Rose es gethan hat, aufs feinste
pariren muſs. Die mikroskopische Betrachtung zeigt in
That, daſs das geglühte Mineral von unzähligen Ri
durchsetzt wird.

Ich habe das Verhalten dieses Hyaliths im feingepulv
ten Zustande gegen kochende concentrirte Kalilauge unt
sucht. Hier wie in allen übrigen derartigen Versuche
wurde das Pulver in eine Lauge, bereitet aus 1 Th. Kal
hydrat und 3 Th. Wasser, eingetragen, und es wurde etw
20 mal so viel Kalihydrat als Mineral angewandt. Da
Ganze wurde in einer silbernen Schale eine halbe Stunde
gelinde gekocht, wodurch sich, da jene bedeckt gehalten
wurde, das Volum der Lauge nur auf etwa ein Drittel re-
ducirt hatte. Sie wurde verdünnt, filtrirt, der Rückstand
ausgewaschen, getrocknet und möglichst schwach geglüht.
Dann wurde die Behandlung mit gleicher Menge Lauge
und innerhalb derselben Zeitdauer ein- oder mehremale
wiederholt.

Gewicht des Rückstandes:

I. Versuchsreihe.	II. Versuchsreihe.
I. 19,86 Proc.	I. 13,10 Proc.
II. 9,66 »	II. 9,77 »
III. Ebenso.	

Geglühter Hyalith.

I. 45,9 Proc.
II. 30,4 »
III. 21,0 »

Halbopal von Grochau in Schlesien. Hell gelbbraun, durchscheinend, fettglänzend. Spec. Gew. = 2,101. Verlor, nach zwei genau übereinstimmenden Versuchen, beim Glühen 6,55 Proc. Die Dichte des geglühten als grobes Pulver war = 1,878. Er hatte sein Ansehen dabei wenig verändert, war minder durchscheinend.

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge hinterliefs das Pulver 7,21 Proc. Rückstand, also noch etwas weniger als der Hyalith.

Halbopal von Vallecas bei Madrid. Im Aeufsern mehr an Chalcedon erinnernd, daher auch öfter als solcher bezeichnet. Von Kalkspath begleitet.

A. Bräunliche Theile. Spec. Gew. = 2,216. Verlust beim Trocknen über Schwefelsäure constant = 8,26 Proc., Verlust durch Glühen aufserdem 3,49 Proc., mithin gesammter Wassergehalt = 11,75 Proc. Der geglühte Opal sieht weifs, porzellanartig aus; seine Dichte (grobes Pulver), in Wasser bestimmt, war bei einer Probe, die überhaupt nur 9,17 Proc. flüchtige Theile gegeben hatte, = 2,224, in Benzol gewogen = 2,259.

Die Menge des Rückstandes bei wiederholtem Kochen des feingeriebenen Pulvers mit concentrirten Kalilaugen betrug:

I. Versuchsreihe.	II. Versuchsreihe.
I. 39,27 Proc.	I. 39,21 Proc.
	II. 29,73 »
	III. 18,47 »

Die 39,27 Proc. wurden für sich analysirt, und ergaben 25,7 Kieselsäure, 10,0 eisenhaltige Thonerde und 3,6 Magnesia. Hiernach besteht dieser Halbopal aus:

Wasser	über Schwefels. entweichend	8,26	11,75
	beim Glühen entw.	3,49	
Kieselsäure	in Kali aufgelöst	48,95	74,65
	im Rückst. geblieben	25,70	
Thonerde ($\dot{\ddot{F}}e$)		10,00	
Magnesia		3,60	
		100.	

Das Kali hat aus diesem unreinen Opal, dessen braune Farbe und abweichende Beschaffenheit wohl von dem beigemengten Thonerdesilikat herrührt, sicher auch etwas Thonerde aufgelöst, die jedoch nicht besonders bestimmt wurde.

B. Weifse Theile, als grobes Pulver mit Essigsäure von beigemengtem Kalkspath gereinigt, und an der Luft getrocknet.

Gewichtsverlust über Schwefelsäure nach einigen Tagen constant = 1,78 Proc.
beim Glühen noch 2,76 »
Gesammtverlust = 4,54 Proc.

Nach einem anderen Versuche = 4,37 Proc.

Die Mengen des Rückstandes bei wiederholtem Kochen mit Kalilauge waren:

I. 53,53 Proc.
II. 22,26 »
III. 19,18 »

Bemerkenswerth ist der sehr verschiedene Wassergehalt der einzelnen Parthien eines gröfseren Fragments von diesem Mineral.

Kieselsinter (Geiserit) *vom Geisir in Island.* Von bekannter Beschaffenheit. Ich bemerke nur, dafs die untersuchte Probe

über Schwefelsäure 3,41 Proc.
beim Glühen noch 5,42 »
im Ganzen 8,83 Proc. [1])

verlor, und dafs das Pulver sich bis auf einen Rückstand von 4,8 Proc., der wie Eisenoxyd aussieht, in Kalilauge auflöste [2]).

Menilith von Ménilmontant bei Paris. Eine Probe einer bräunlichgrauen matten Abänderung enthielt 51,92 kohlensauren Kalk, 37,06 in Kalilauge lösliche Kieselsäure, 3,69 Rückstand und 5,08 Proc. Wasser. Der Schwimmkiesel, von dem Graf Schaffgotsch eine Analyse mitgetheilt hat, enthielt nur 9 Proc. kohlensauren Kalk und 3,3 Wasser. Nach Quenstedt ist er das Kieselskelet eines Süfswassermuscheln enthaltenden Meniliths [3]).

Chalcedon.

Blauer, (auf angeschliffener Fläche wellenförmig gestreifter) *Chalcedon von den Färöern.* Spec. Gew. = 2,624. Zwei Versuche ergaben

	I.	II.
Verlust über Schwefelsäure	0,20 Proc.	0,21 Proc.
» beim Glühen	0,39 »	0,37 »
» im Ganzen	0,59 Proc.	0,58 Proc. [4]).

Der Rückstand nach dreimaligem Kochen des Pulvers mit erneuerten Mengen concentrirter Kalilauge betrug 92,8 — 82,6 — 79,9 Proc.

1) 10,6 Proc. (Graf Schaffgotsch); 10,4 (Damour); 7,88 (Forchhammer).

2) Dafs die aus der Zersetzung von Trachyt durch Fumarolen abgeschiedene Kieselsäure, der Bianchetto der Solfatara, amorphe, in Kalilauge lösliche Kieselsäure sey, habe ich neuerlich gezeigt. (Zeitschrift d. d. geol. Ges. XI. 446.) Vgl. das Vorkommen auf Milo (Bischof Geol. I. 765). Die faserige Kieselsäure der Hohöfen ist in Kalilauge leicht löslich (L. Gmelin) und hat auch das spec. Gewicht der amorphen Säure (H. Rose).

3) Handb. d. Min. S. 180.

4) Ueber den Wassergehalt des Chalcedon (Bischof's Geolog. Bd. II, S. 1226.)

Der geglühte Chalcedon, als grobes Pulver in Wasser gewogen, ergab das spec. Gew. = 2,503.

Chalcedon aus Ungarn. Stark durchscheinende, helle traubige und stalaktitische Massen, deren Inneres, trübe und weifslich, auf Klüften etwas Grünerde enthielt. Kohlensaurer Kalk war nicht vorhanden. Spec. Gew. = 2,567. Der Gewichtsverlust von Theilen der äufseren durchscheinenden (*A*) und der inneren trüben Masse (*B*) war

über Schwefelsäure	0,60 Proc.	1,17 Proc.
beim Glühen	1,24 »	1,43 »
	1,84 Proc.	2,60 Proc.

Dieser Chalcedon erscheint nach dem Glühen weifs, opak, porzellanartig. Seine Dichte, in Benzol bestimmt, ergab sich bei Anwendung groben Pulvers = 1,58 (wahrscheinlich Folge seiner Zerklüftung, wie bei Opalen). Der Rückstand bei wiederholter Behandlung mit Kalilauge betrug für

A.		*B.*	
I.	78,66 Proc.	I.	65,00 Proc.
II.	10,61 »	II.	9,30 »
III.	8,30 »		
IV.	6,12 »		

Chrysopras aus Schlesien. *A.* Ein theilweise geschliffenes Stück. Das spec. Gew. = 2,623. Gewichtsverlust des groben Pulvers

	I.	II.
über Schwefelsäure	1,00 Proc.	0,94 Proc.
beim Glühen	1,08 »	1,14 »
	2,08 Proc.	2,08 Proc.

Dieser Chrysopras enthielt, einer besonderen Analyse zufolge, 97,00 Kieselsäure, 0,41 Thonerde mit etwas Eisen- und Nickeloxyd, 0,51 Kalk und Magnesia.

Einmal mit Kalilauge gekocht, löste sich das Pulver bis auf 14,4 Proc. auf.

B. Ein anderes Exemplar von möglichst homogenem Ansehen zeigte ein spec. Gew. = 2,635. Der

Verlust über Schwefelsäure war = 0,59 Proc.
» beim Glühen » = 1,24 »
1,83 Proc.

Durchs Glühen wird der Chrysopras grau; die Dichte des groben Pulvers fand sich = 2,643.

Die Rückstände vom Kochen des feinen Pulvers mit Kalilauge betrugen:

84,9 Proc. I. 92,24 Proc.
II. 50,98 »
III. 49,41 »

Feuerstein.

Flintenstein, durchscheinend, hellgelbbraun gefärbt. Spec. Gew. = 2,614 und 2,598.

Verlust über Schwefelsäure = 0,31 Proc.
» beim Glühen = 1,10 »
1,41 Proc.

Die geglühten Fragmente und das Pulver sind weifs und ganz undurchsichtig; letzteres, in Benzol gewogen, zeigte ein spec. Gew. = 2,515.

Das feine Pulver löste sich in Kalilauge
beim ersten Versuche bis auf 7,66 Proc. (I)
bei Wiederholung » » 6,62 » (II).

In dieser Hinsicht verhält sich das Mineral genau so, wie Hyalith und Halbopal.

Feuerstein aus der Kreide von Rügen. Möglichst durchscheinende Theile (*A*), deren spec. Gew. = 2,62 bis 2,63 gefunden wurde, so wie trübe, weifsliche (*B*), verloren als

	A.	*B.*
Pulver über Schwefelsäure	0,20 Proc.	0,13 Proc.
» beim Glühen	1,20 »	1,12 »
	1,40 Proc.	1,25 Proc. [1]).

Der Rückstand nach wiederholter Behandlung mit Kalilauge betrug:

1) Heintz fand 1,1 bis 1,3 Proc. Wasser.

A.		*B.*	
I.	79,80 Proc.	I.	51,47 Proc.
II.	67,32 »	II.	44,77 »
III.	51,90 »	III.	39,54 »
IV.	38,11 »		
V.	26,60 »		

Aus den vorstehenden und den sonst bekannten Versuchen lassen sich, wie ich glaube, folgende Schlüsse ziehen:

1. Die dichten Mineralien, welche man Hornstein, Achat, Chalcedon, Chrysopras, Feuerstein etc. nennt, bestehen zum gröfsten Theil aus Quarzmasse, wie H. Rose es bereits früher ausgesprochen hat. Dafür spricht zunächst ihr spec. Gew., welches 2,6 nahe kommt. Sie enthalten stets Wasser, welches ihr spec. Gew. vermindern mufs.

2. Unter dem Chalcedon und Feuerstein giebt es Abänderungen, die von Kalilauge verhältnifsmäfsig leicht aufgelöst werden; allein ihr spec. Gew. beweist, dafs die Menge der amorphen Säure, die sie möglicherweise enthalten, viel geringer ist als die von Kalilauge aufgelöste. Der Chalcedon aus Ungarn und der Flintenstein lösen sich in Kalilauge bis auf 6 Proc., allein ihrem spec. Gew. zufolge mufs die Menge des Quarzes überwiegend seyn [1]).

3. Je dichter die Quarzmasse, um so leichter wird sie von Kalilauge aufgelöst. Dieses Reagens ist nicht im Stande, über die relativen Mengen von Opal in einem dichten Gemenge Aufschlufs zu geben: in keinem Falle darf man das Aufgelöste allein für Opal, den Rückstand ausschliefslich für Quarz erklären.

4. Auch die Opale lösen sich in Kalilauge ungleich leicht; sie hinterlassen Rückstände, welche mehr betragen als die in ihnen vorkommenden Basen, daher wohl z. Th. aus Quarz bestehen, wie schon Fuchs angenommen hat.

1) Frémy will zwar eine krystallisirte und in Kalilauge auflösliche Kieselsäure dargestellt haben, allein diese Angabe gleichwie das, was Derselbe über Opal, Chalcedon und Feuerstein sagt, ist nicht das Resultat entscheidender Versuche. (*Ann. Chim. et Phys. III. Sér. XXXVIII*, 317).

Bekanntlich hat v. Kobell zuerst die Bemerkung gemacht [1]), dafs die dichten Kieselsäuremassen (Achat, Chalcedon) von Fluorwasserstoffsäure viel leichter geätzt werden, als die deutlich krystallisirte Masse des Quarzes. Dabei zeigt sich auf ebenen Platten ein ungleicher Grad der Aetzung, welcher die Existenz abwechselnder Schichten darthut, die, je nachdem sie leichter oder schwerer angegriffen werden, mehr oder minder hervortreten. Der Schlufs aber, den man hieraus gezogen, die Massen seyen Gemenge von Quarz und Opal, ist nicht gerechtfertigt, die Fluorwasserstoffsäure ist sicherlich noch weniger geeignet, zum Nachweise der beiden Arten Kieselsäure zu dienen.

Ob Auflösungen von kohlensauren Alkalien geeigneter seyn würden, ist zu bezweifeln, da schon in ätzenden Laugen manche Opale nicht sehr leicht auflöslich sind [2]).

Vielleicht ist ein anderer Weg im Stande die Frage zu lösen, ob und wie viel Opalsubstanz in Gemengen vorhanden ist. Fuchs hat gezeigt, dafs Opalpulver gleichwie künstlich bereitete Kieselsäure mit gebranntem Kalk und Wasser nach einigen Monaten erhärtet, dafs eine Art Cement entsteht, welche ein mit Säure gelatinirendes Kalksilikat enthält. Es bedarf keiner Erwähnung, dafs Quarz wirkungslos sey. Ich behalte mir vor, das Ergebnifs derartiger Prüfungen an Chalcedonen, Feuersteinen etc. später mitzutheilen.

Es handelte sich darum, den Beweis für das Zusammenvorkommen beider Arten von Kieselsäure durch chemische Mittel zu führen. Wir sahen, dafs dieselben ohne Rücksicht auf das spec. Gew. leicht zu falschen Schlüssen verleiten können. Es darf daher nicht unerwähnt bleiben, dafs auch anderweitige physikalische Beobachtungen vorliegen, welche mit unserer Frage in naher Beziehung stehen, die mikroskopisch-optischen Untersuchungen Ehrenberg's [3]), welche ergeben haben, dafs manche der im Vorstehenden

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 307.
2) Vgl. H. Rose, S. 18.
3) Monatsb. d. K. Akad. d. Wiss. 1849, S. 65.

behandelten Mineralien (Achat, Carneol, Chryso
cher Feuerstein, Hornstein) im polarisirten Licht Fa
gen, während viele Opale und der Kieselsinter vo
keine Farben geben, dafs aber der Hyalith gerade
ersteren sich verhält, während mancher Feuerstein, g
Halbopal an verschiedenen Stellen sich verschied
halten.

Auch das Material der mitgetheilten Untersuc
hat unter Ehrenberg's Augen eine derartige Prüfu
fahren, aus welcher folgte:

Hyalith, auch der geglühte;
Chrysopras
gleichmäfsig doppelbrechend.
Chalcedon von den Färöern;
Halbopal von Vallecas
doppelbrechend mit einzelnen einfach brechenden Stell
Halbopal von Grochau;
Flintenstein
doppelbrechend mit einzelnen doppelbrechenden Stellen
einfachbrechend.

Da schon vom Glase bekannt ist, dafs amorphe Kör
an einzelnen Stellen Doppelbrechung zeigen können, u
für die Opale, Hyalith sowohl wie Halbopal, dasselbe g
so ist die chemische Seite der Frage durch die optisc
Beobachtung allein nicht zu lösen.

II. *Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden* [1]; *von Emil Schöne.*

Berzelius [2]) giebt an, dafs, wenn man Schwefelkohlenstoff über glühenden kaustischen Baryt leitet, der Letztere unter Erglühen in Schwefelbarium und kohlensauren Baryt nach der Formel

$$3\,BaO + CS^2 = 2\,BaS + BaO.CO^2$$

umgewandelt, und bei Fortsetzung des Versuchs in guter Hitze auch das Carbonat in das Sulfuret übergeführt werde nach der Formel

$$BaO.CO^2 + 2\,CS^2 = BaS + 3\,CO + 3\,S.$$

Ein von mir angestellter Versuch bestätigte, dafs selbst bei heller Rothgluth kohlensaurer Baryt nur äufserst langsam von *reinem* Schwefelkohlenstoff angegriffen wird.

Eine gewogene Menge des Carbonats wurde in einer Glasröhre bis zur starken Rothgluth erhitzt und etwa dreiviertel Stunden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff durch Destillation übergetrieben. Das Gewicht der Substanz hatte kaum abgenommen, und es liefsen sich in derselben nur sehr geringe Mengen von Schwefel nachweisen.

Auf gleiche Weise angestellte Versuche mit den Carbonaten des Calciums und Strontiums ergaben ähnliche Resultate.

Als ich aber den Schwefelkohlenstoff, statt durch einfache Destillation, im Strome gewisser Gasarten, nämlich der Kohlensäure, des Wasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs, über die erhitzten Carbonate trieb, fand die Umwandlung der Letzteren in die Sulfurete sehr leicht schon bei der dunkelsten Rothgluht statt.

1) Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. H. Rose unternommen und zum Theil auch in dessen Laboratorium angestellt.

2) Lehrbuch II. S. 137.

Schwefelcalcium.

0,657 Grm. durch Fällung erhaltenen, chemisch reinen kohlensauren Kalks wurden in einem tarirten Glasrohr bis zur Rothgluth erhitzt, und darüber Schwefelkohlenstoff in sehr sorgfältig getrocknetem Kohlensäurestrom geleitet. Es wurde etwa dreiviertel Stunden geglüht. Dabei setzten sich hinter der erhitzten Stelle sehr grofse Mengen Schwefel ab, der theilweis auch noch gasförmig mit Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwich. Unter den fortgehenden Gasen liefs sich keine Spur Schwefelkohlenstoff durch den Geruch bemerken. Ich liefs sodann unter Kohlensäure allein erkalten und wog. Das Gewicht der Substanz betrug 0,477 Grm. Nach abermaligem $\frac{1}{2}$stündigen Glühen wog sie 0,474 Grm. und nach nochmaligem $\frac{1}{4}$stündigen ebenso viel.

0,657 Grm. $CaO.CO^2$ entsprechen der Berechnung nach 0,473 Grm. Ca S. Statt dessen waren 0,474 Grm. erhalten.

Die erhaltene Masse zersetzte sich an feuchter Luft und roch dann nach Schwefelwasserstoff, war weifs mit einem schwachen Stich in's Gelbliche. In luftfreiem Wasser und Salzsäure löste sie sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollkommen klar auf, ein Beweis, dafs sie durch keine höhere Schwefelungsstufe des Calciums verunreinigt war.

Die Bestimmung des Schwefels geschah maafsanalytisch durch Anwendung der Margueriteschen Combination von Eisenoxydul und übermangansaurem Kali.

0,1418 Grm. wurden mit einer zur Zersetzung mehr als hinreichenden Auflösung von chemisch reinem Eisenchlorid in einem Kolben übergossen, schnell Salzsäure zugesetzt, sofort luftdicht verschlossen und mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht mehr zu bemerken war. Das gebildete Eisenoxydul brauchte 17,5 CC. übermangansaures Kali zur höheren Oxydation (0,1 Grm. Fe = 7,9 CC. übermangansaures Kali); denselben entsprechen 0,221 Grm. Eisen und 0,142 Grm. Einfach-Schwefelcalcium. Es war also das Präparat sehr reines Ca S.

Schwefelbarium.

Zur Herstellung des Bariumsulfurets wurde präparirter, natürlicher Witherit angewendet, im Uebrigen wie beim Kalk verfahren. Die Operation dauerte hier bedeutend länger, was lediglich darin seinen Grund hatte, dafs eine natürlich vorkommende, nicht gerade äufserst fein gepulverte Substanz angewandt wurde. Aufserdem zeigten sich dabei eigenthümliche, bei der Behandlung des Kalks nicht bemerkbare Erscheinungen.

2,2808 Grm. $BaO . CO^2$ wurden dreiviertel Stunden geglüht. Beim Glühen färbte sich die Masse intensiv bräunlich roth, nach dem Erkalten, das in reiner Kohlensäure geschah, war sie rein gelb. Sie wog 2,039 Grm. Bei fortgesetztem Glühen verschwand an den heifsesten Stellen der Röhre die bräunlich rothe Farbe, die sich bei gelinderem Erhitzen wieder zeigte. Nach dreiviertel Stunden wurde im Schwefelkohlenstoffdampf erkalten gelassen. Das Gewicht hatte wieder zugenommen; die Masse wog 2,0864 Grm. Diese Gewichtszunahme wies schon darauf hin, dafs die Färbung (in der Hitze bräunlich roth, nach dem Erkalten gelb) von höher geschwefeltem Barium herrühre. Es wurde deshalb die gefärbte Masse im Kohlensäurestrom allein geglüht, bis die Farbe verschwunden war, und noch etwas länger. Das Gewicht war = 2,0034 Grm. Da sich zeigte, dafs beim Erhitzen im blofsen Kohlensäurestrom auch nach der Entfärbung noch Schwefel fortging, so liefs sich vermuthen — und ich stellte es hernach durch einen Versuch fest, — dafs das gebildete Schwefelbarium durch Kohlensäure wieder in der Glühhitze zersetzt würde. Darum wurde nach wiederholtem, halbstündigem Glühen im Schwefelkohlenstoffdampf in ebendemselben erkalten gelassen und nachher noch einmal im trocknen Wasserstoffstrom bis zum Verschwinden der Farbe erhitzt. Die Masse wog dann 1,9816 Grm. Da diefs Gewicht indessen noch nicht dem BaS entsprach, so wurde das Glühen fortgesetzt, und zwar sehr stark, so dafs die Färbung selbst unter Schwefelkohlenstoff verschwand, sodann wurde mit sehr grofser Schnel-

ligkeit die Schwefelkohlenstoffflasche ausgeschaltet, rasch Kohlensäure durchgeleitet und nur noch einen Augenblick erhitzt, bis der Schwefelkohlenstoffdampf aus der Röhre vertrieben war, und dann sogleich möglichst rasch unter Kohlensäure abgekühlt. Nach etwa zweistündigem, auf diese Weise ausgeführtem Glühen blieb das Gewicht constant. Es war nämlich = 1,960 Grm., was dem für das entsprechende BaS berechneten 1,9566 Grm. sehr nah ist.

Dafs das gefundene Gewicht noch etwas zu hoch war, mag wohl daher kommen, dafs trotz aller Vorsicht die Kohlensäure während des anfangenden Erkaltens noch geringe Mengen BaS zersetzt. Denn dafs die Kohlensäure zersetzend auf das Einfach-Schwefelbarium einwirkt, zeigt schon der Umstand, dafs beim Glühen desselben im Kohlensäurestrom Schwefel fortgeht. Ich stellte es auch noch dadurch fest, dafs ich eine gewogene Menge des eben erhaltenen Sulfurets, nämlich 1,6179 Grm., eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom glühte. Es war viel Schwefel fortgegangen, und das Gewicht hatte um 0,0183 Grm. zugenommen. Darnach berechnet sich in dem erhaltenen 1,6362 Grm. Substanz die Menge des unzersetzten BaS = 1,5064 Grm. und die des gebildeten BaO . CO^2 = 0,1298. Es waren also 6,9 Proc. des BaS in der halben Stunde zersetzt.

Das erhaltene Sulfuret zersetzte sich ebenfalls an feuchter Luft und roch dann nach Schwefelwasserstoff. Die Farbe war weifs mit einem geringen, aber doch viel deutlicher, als beim Schwefelcalcium ausgesprochenen Stich in's Röthliche. Mit luftfreiem Wasser und Salzsäure übergossen zeigte es keine weifse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, war also nicht durch eine höhere Schwefelungsstufe verunreinigt.

Die Analyse, die ebenso, wie beim Schwefelcalcium ausgeführt wurde, ergab in 1,310 Grm. Probe einen Gehalt von 1,2951 Grm. oder 98,55 Proc. an reinem BaS.

Ueber die in der Hitze rothe, nach dem Erkalten gelbe Verbindung des Schwefels mit dem Barium werde ich weiter unten sprechen.

Schwefelstrontium.

Zur Bereitung des Schwefelstrontiums bediente ich mich an Stelle der Kohlensäure zuerst des Wasserstoffs. Das Carbonat verwandelte sich langsam in das Sulfuret. Dabei bildete sich ein Gas von stechendem Geruch und es schied sich Schwefel und auch etwas Kohle ab. Letztere verunreinigte die Substanz. Darum verliefs ich die Anwendung des Wasserstoffs und versuchte es nun mit Schwefelwasserstoff. Hier erfolgte die Bildung des Sulfurets, ohne dafs sich Kohle abschied und die Masse verunreinigte. Jedoch wartete ich nicht die Beendigung der Operation ab, sondern wandte mich zur Kohlensäure zurück.

Ueber 0,9391 Grm. chemisch reinen, glühenden, kohlensauren Strontians wurde Schwefelkohlenstoff im Kohlensäurestrom getrieben.

Nach einer Viertelstunde wog die Substanz 0,7601 Grm. und wieder nach einer Viertelstunde 0,7593 Grm. Den 0,9391 Grm. angewendeten $SrO.CO^2$ entsprechen nach der Berechnung 0,7606 Grm. SrS, eine Zahl, welche mit der gefundenen sehr nahe übereinstimmt.

Es kamen bei der Operation keine Erscheinungen vor, die den bei der Bereitung des Bariumsulfurets beobachteten ähnlich waren.

Das erhaltene Präparat ist ein rein weifses Pulver, das indessen nach längerem Aufbewahren einen gelblichen Stich bekommt. Es verhält sich im Uebrigen, wie die entsprechenden Sulfurete des Calciums und Bariums.

Wird der Schwefelkohlenstoff vermittelst der Gasarten, Kohlensäure, Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff bei Glühhitze übergeleitet, so kann man eigentlich nicht mehr von einer Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs als solchen reden. Denn derselbe zersetzt sich mit allen diesen Gasarten schon bei einer so niedrigen Temperatur, bei der die kohlensauren Erden wohl noch nicht verändert werden können. Ich überzeugte mich davon, indem ich die Gasgemische durch ein leeres glühendes Rohr leitete.

Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff zersetzen sich in

der Hitze vollständig in Schwefel und Kohlenoxyd nach der Formel $CO^2 + CS^2 = 2CO + 2S$.

Was die Einwirkung des Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff in der Hitze betrifft, so ist schon von Baudrimont [1]) angegeben, dafs sich in der Rothgluth Einfach-Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff bilden. Ebenderselbe erwähnt auch, dafs der Einfach-Schwefelkohlenstoff durch freien Wasserstoff in der Rothgluth in Schwefelwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff sich zersetze. Als ich Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch ein erhitztes Rohr trieb, so entstand schon bei gelinder, die Rothgluth noch nicht erreichender Temperatur, an der erhitzten Stelle und besonders unmittelbar dahinter ein geringer Anflug von Kohle; aufserdem setzte sich Schwefel ab, und unter den entweichenden Gasen liefsen sich Spuren von Schwefelwasserstoff nachweisen. Wurde die Hitze bis zur Rothgluth gesteigert, so schied sich Kohle ab, aber keine Spur von Schwefel, und es entwickelte sich ein Gas von penetrantem, übelriechendem, weder an Schwefelkohlenstoff noch an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch. Dieses übelriechende Gas ist jedenfalls ein Gemisch von Einfach-Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und dem von Baudrimont erhaltenen Kohlenwasserstoff; vielleicht wird der Letztere durch die Hitze wiederum zersetzt, und ist die Abscheidung von Kohle erst eine Folge der letzten Zersetzung.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzten sich bei höherer Temperatur ebenfalls. Es entstand dasselbe übelriechende Gas, das bei Anwendung des Wasserstoffs entstand, es schied sich keine Kohle ab, wohl aber Schwefel, wenn starke Hitze angewendet wurde.

Uebrigens setzte sich bei allen drei Combinationen, bei Anwendung sehr hoher Temperatur, unmittelbar hinter der erhitzten Stelle eine schwärzliche Substanz ab, die durch Erhitzen kurz vor Eintritt der Rothgluth flüssig wurde, sich

1) *Compt. rend. t. XLIV*, (*No.* 19), *p.* 2000.

zu ölartigen Tropfen ansammelte und erst in der Rothgluth sich verflüchtigte.

Es war durch diese Versuche bewiesen, dafs bei Anwendung der Combinationen von Schwefelkohlenstoff einerseits, mit Kohlensäure oder Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff andererseits, immer Schwefel abgeschieden oder Schwefelwasserstoff oder ein anderes schwefelhaltiges Gas gebildet wird. Und diese Zersetzungsproducte veranlassen wohl erst die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden. Denn der Schwefelkohlenstoff ist immer schon vollständig zersetzt, ehe er mit den glühenden alkalischen Erden in Berührung kommen kann, und aufserdem wirkt derselbe für sich, wie durch den am Eingang dieser Arbeit erwähnten Versuch bewiesen ist, bei Rothglühhitze kaum ein.

Der Umstand, dafs sich bei Benutzung von Wasserstoff zum Uebertreiben des Schwefelkohlenstoffs immer Kohle abscheidet, verhindert die Anwendung desselben, wenn es sich darum handelt, ein vollkommen reines Sulfuret darzustellen.

Die Darstellung der Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden durch eine Combination von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure ist eine sehr bequeme. Grofse Mengen (über 200 Grm.) der kohlensauren Verbindungen habe ich in weniger als zwei Stunden vollständig in die Sulfurete übergeführt. Sie ist deshalb der Darstellung vermittelst Schwefelwasserstoff vorzuziehen, weil sie mindestens ebenso schnell zum Ziele führt und weil ein widerlicher Stoff dabei vermieden wird.

Bei der Darstellung des Bariumsulfurets ist es nöthig, Schwefelkohlenstoff im Ueberschufs zu haben, damit sämmtliche Kohlensäure zersetzt werde. Im entgegengesetzten Fall würde der Ueberschufs der Letzteren immer wieder das gebildete Sulfuret zersetzen, wie der Versuch auf Seite 196 zeigt. Man erhält das Protosulfuret des Bariums auf diese Weise unmittelbar nur äufserst schwierig rein von Polysulfuret. Man thut am besten, wenn man sich keine Mühe

giebt, die Bildung des letzteren zu verhüten, dagegen nach Beendigung der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure noch einen Wasserstoffstrom bei nicht zu geringer Hitze bis zum gänzlichen Verschwinden der gelblich braunen Färbung überleitet. Man erhält dann das Einfach-Schwefelbarium vollkommen rein.

Es wird immer angegeben, dafs die Protosulfurete der in Rede stehenden Metalle von rein weifser Farbe seyen. Ich glaube gefunden zu haben, dafs diefs nicht ganz richtig ist, und zwar nicht nur bei Anwendung der hier beschriebenen, sondern auch bei derjenigen der bisher üblichen Bereitungsmethoden. Mehrfache Versuche mit, soweit es sich durch Reagentien feststellen liefs, vollkommen reinen Substanzen haben mir bewiesen, dafs das Schwefelstrontium allerdings vollkommen weifs ist, das Schwefelcalcium aber einen, wenn auch äufserst schwachen Stich ins Gelbliche zeigt, die Farbe des Schwefelbariums dagegen, besonders wenn es bei Anwendung starker Hitze angefangen hat zusammenzusintern, schon merklicher in's schmutzig Rosenrothe hinüberspielt.

Behandelt man die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden in der Glühhitze mit einer Combination von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure, so erzeugen sich ebenfalls die Sulfurete, wenngleich bedeutend langsamer. Hierbei ist die Einwirkung ganz anderer Art, denn die Bildung der Schwefelverbindungen ist lediglich eine Folge der reducirenden Einwirkung des aus der Gascombination in der Hitze entstehenden Kohlenoxydes.

Dreifach-Schwefelbarium.

Den bei der Darstellung des Einfach-Schwefelbairums beobachteten, in der Hitze rothbraunen, nach dem Erkalten gelben Körper für sich darzustellen, ist nicht ohne Schwierigkeiten und gelingt nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln. Dafs er eine höhere Schwefelungsstufe des Bariums ist, geht daraus hervor, dafs die gelbliche Masse in luftfreiem Wasser sich gelb auflöst, die

Lösung aber auf Zusatz von Salzsäure durch ausgeschiedenen Schwefel sehr bedeutend getrübt wird.

Vauquelin giebt [1]) an, dafs, als er 8 Theile Baryt und 6 Theile Schwefel zusammengeschmolzen habe, 1,78 Theile Schwefel fortgegangen wären, und eine Barytschwefelleber entstanden wäre, die er in Wasser unter Zurücklassung von 2,8 Theilen unlöslichen schwefelsauren Baryts gelöst hätte. Es berechnet sich hieraus, dafs bei Vauquelin's Versuch 4 Aeq. BaO und 10 Aeq. S in Verbindung gegangen sind, und dafs 1 Aeq. unlöslicher $BaO.SO^3$ entstanden ist; dann bleiben 3 Aeq. Barium und 9 Aeq. Schwefel zurück, die in Lösung gegangen sind. Es läfst sich die Zersetzung durch folgende Formel ausdrücken:

$$4BaO + 10S = BaO.SO^3 + 3BaS^3.$$

Vauquelin hat also das Dreifach-Schwefelbarium weder rein erhalten, noch überhaupt näher untersucht.

Ferner erwähnt Gay-Lussac [2]) ein Dreifach-Schwefelbarium, welches in Wasserdampf erhitzt, Schwefelwasserstoff und Barytsulfat gebe, ohne indessen von seiner Darstellung oder seinen Eigenschaften auch nur das Geringste zu sagen.

Um den bei der Darstellung des Einfach-Schwefelbariums beobachteten, gelben Körper in reinem Zustande zu erhalten, stellte ich mir zunächst nach dem auf S. 195 ff. beschriebenen Verfahren Einfach-Schwefelbarium dar, und erhitzte bei sehr mäfsiger Temperatur eine gewogene Menge desselben in einer Röhre im Kohlensäure- und Schwefelkohlenstoffstrom. Die Masse färbte sich gelb und roth, nahm aber an Gewicht nur sehr wenig zu. Um eine constante Temperatur zu haben, brachte ich die Röhre in ein Luftbad, in welchem eine Hitze war, bei der wohl Blei, aber nicht Zink schmolz. Auch hier zeigte sich nach längerer Einwirkung nur eine geringe Gewichtszunahme. Ich erhitzte dann über freiem Feuer stärker unter fortwährendem Schütteln, damit nicht etwa schon gebildetes, höher ge-

1) *Ann. de Chim. et Phys. VI*, 10.
2) *Ann. de Chim. et Phys. T. XL, p.* 304.

schwefeltes Barium an den heifseren Stellen der Röhre wieder Schwefel verlöre. Bei höherer Temperatur, jedoch immer unter der Rothglühhitze, wurde die Masse dunkelbraun und backte zusammen; hatte aber nach ein und einer viertel Stunde nicht sehr an Gewicht zugenommen.

Es stand zu vermuthen, dafs die Bildung des Polysulfurets in dem Maafse vor sich gehe, in welchem Schwefel aus der Combination von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff frei werde. Ich überzeugte mich, dafs Schwefelkohlenstoff für sich die Bildung des braunen Körpers nicht bewirke; also konnte nur der aus Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Kohlensäure freiwerdende Schwefel wirksam seyn. Andererseits beobachtete ich, dafs, wenn ich Schwefeldampf im Kohlensäurestrom über mäfsig erhitztes Einfach-Schwefelbarium trieb, derselbe Körper erzeugt würde. Daher mischte ich 1 Thl. Einfach-Schwefelbarium innig mit 1 Thl. Schwefel und brachte das Gemenge in einer Röhre in ein Luftbad, in welchem wohl Blei, aber nicht Zink schmolz, also bei ungefähr 350° C. Durch die Röhre wurde ein Wasserstoffstrom geführt, welcher grofse Mengen des überschüssig vorhandenen Schwefels fortführte. Nach einer Stunde setzte sich kein Schwefel mehr an dem kalten Theile der Röhre ab; doch war in dem fortgehenden Gase immer noch eine sehr geringe Spur Schwefeldampf durch den Geruch zu bemerken. Indessen war der überschüssig vorhanden gewesene Schwefel jedenfalls schon fortgetrieben und diese Spuren (Schwefel) rührten von einer anfangenden Zersetzung her; denn da, wo der Wasserstoffstrom die gelblich grüne zusammengesinterte Masse zuerst traf, zeigte sich eine geringe Entfärbung. Ich hörte daher mit dem Erhitzen auf und nahm zur Analyse Stücke, die die Entfärbung nicht zeigten.

I. 1,2077 Grm. wurden mit 4 Thl. Salpeter und 12 Thl. Soda innig gemischt, das Gemisch in einem glühenden Platintiegel verpufft und zu einem Kuchen geschmolzen. Der in salzsaurem Wasser unlösliche Theil des Letzteren

wog 1,2068 Grm. Aus dem Filtrat fielen durch Chlorbarium noch 2,4351 Grm. $BaOSO^3$.

II. 1,7266 Grm. (einer von Neuem auf dieselbe Weise dargestellten Substanz) wurden in einem Porcellantiegel, durch dessen durchbohrten Deckel ein Porcellanrohr einen trocknen Wasserstoffstrom in das Innere führte, bis zum constanten Gewicht geglüht. Die zurückbleibende Masse war reines Einfach-Schwefelbarium und wog 1,251 Grm.

Demnach sind in 100 Theilen

		Gefunden	
	Berechnet	I.	II.
Ba l = 68,56	58,81	58,81	58,74
S 3 = 48	41,19	41,53	41,26
	100,00	100,34	100,00

Die Substanz ist also reines BaS^3.

Das Dreifach-Schwefelbarium wird am besten rein erhalten, wenn man 2 Theile Einfach-Schwefelbarium mit 1 Theil Schwefel zusammenschmilzt und den überschüssigen Schwefel bei einer Temperatur, welche 360° C. nicht übersteigt, abdestillirt. Wendet man statt des Einfach-Schwefelbariums kaustischen oder kohlensauren Baryt an und verfährt im Uebrigen wie oben, so bekommt man das Trisulfuret verunreinigt durch schwefelsauren Baryt (Vauquelin).

Dieses Polysulfuret des Bariums stellt eine gelblich grüne zusammengesinterte Masse dar, die, auf ungefähr 400° C. erhitzt, schmilzt zu einer in der Hitze fast ganz schwarzen, nach dem Erkalten schmutzig grünlichen Schwefelleber. Ueber 400° C. erhitzt, entläfst es Schwefel; indessen ist zur vollständigen Vertreibung der 2 Aequiv. Schwefel ziemlich heftige Rothgluth nöthig. In feiner Zertheilung erscheint die Substanz vollkommen gelb, erhitzt rothbraun. Es riecht an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoff.

Als Dreifach-Schwefelbarium mit einer verhältnifsmäfsig bedeutenden Menge Wasser anhaltend gekocht wurde, gelang es nicht, dasselbe völlig zu lösen. Selbst ein zweiter Aufguís von Wasser liefs nach andauerndem Kochen noch

einen ungelösten Rückstand, der sich erst durch Kochen mit einem dritten Aufguſs völlig löste. Trotzdem, daſs diese Lösungen auch in der Kochhitze von dem Trisulfuret nichts weiter aufzulösen vermochten, konnte man sie nicht concentrirt nennen: denn es war erst eine Einengung auf etwa ein Drittel des Volums nöthig, ehe die Ausscheidung von Krystallen begann.

Eine solche Lösung von Dreifach-Schwefelbarium sieht in der Hitze dunkelroth, in der Kälte gelblich roth aus. Dieselbe greift die Haut an und läſst einen bräunlich gelben Fleck zurück, der durch Waschen nicht fortzubringen ist. Sie reagirt auf Lackmus alkalisch. Daſs auf Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul sich kein Schwefelwasserstoff entwickelt, ist ein Beweis, daſs sie wirklich Sulfuret und nicht Sulfhydrat enthält.

Die atmosphärische Luft wirkt schnell auf dieselbe ein, sowohl vermöge ihres Sauerstoffs- als Kohlensäuregehalts. Ersterer veranlaſst die Ausscheidung von unterschwefligsaurem Baryt, letztere die Bildung von kohlensaurem Baryt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Es ist daher nöthig, daſs, wenn man sie behufs Untersuchung der in ihr enthaltenen Verbindungen abdampfen will, man den Zutritt der Luft abhalten muſs. Man könnte die Lösung z. B. unter Wasserstoff oder irgend einem anderen indifferenten Gase langsam verdunsten lassen oder aber dieselbe in das Vacuum über Schwefelsäure bringen. Die Anwendung der ersten Methode führte nicht zum Ziel, die letztere dagegen ergab gute Resultate.

Freilich lieſs sich die Bildung von Oxydationsproducten nicht vollständig verhindern. Denn trotz der Vorsicht, mit der während der Lösung die Luft abgehalten wurde, trotz der Schnelligkeit, mit der die Lösungen unter den Recipienten gebracht und die Luft ausgepumpt wurde, krystallisirten gleich zu Anfang, wenn auch wenig, Nädelchen von unterschwefligsaurem Baryt heraus.

Es gelang mir Anfangs, als ich nur kleine Mengen von Dreifach-Schwefelbarium anwandte, nicht, durch Verdun-

sten im Vacuum krystallisirte Verbindungen zu erhalten, die sich zu einer Untersuchung geeignet hätten. Ich bekam nur eine gelbe krystallinische Masse, welche mikroskopische, rothe Kryställchen einschlofs. Es liefs sich erkennen, dafs sie ein Gemisch verschiedener Verbindungen sey.

Als ich nun eine gröfsere Quantität des Trisulfurets anwandte, bekam ich allerdings in gröfseren Dimensionen krystallisirte Verbindungen, die sich als drei von einander verschiedene leicht erkennen liefsen, die aber so durcheinander und miteinander verwachsen waren, dafs eine Trennung unmöglich erschien. Erst als Quantitäten angewandt wurden, so viel als eine Verdunstung im Vacuum zuliefs, schossen die verschiedenen Krystalle unter Umständen an, welche eine annähernde Trennung zuliefsen.

Die drei Verbindungen konnten auf den ersten Blick dadurch von einander unterschieden werden, dafs die eine weifse oder kaum gelblich gefärbte, sechsseitige Täfelchen, die zweite zu warzenförmigen Gruppen vereinigte, rothe, nadelförmige, die dritte hellorangerothe, gröfsere Krystalle von prismatischem Habitus darstellte. Die beiden ersten waren mit Krystallwasser versehene Verbindungen von Barium mit beziehentlich einem und vier Aequiv. Schwefel, die dritte aber eine Verbindung der beiden ersten.

Ehe ich zu der Beschreibung der einzelnen Sulfurete selbst übergehe, schicke ich einige Bemerkungen über die *Analyse* dieser Verbindungen voraus.

Zur Bestimmung des Bariums und Schwefels erschien es jedenfalls am zweckmäfsigsten, eine Oxydation vorzunehmen. Doch waren die angewandten Methoden nicht alle von gleich gutem Erfolg. Die Anwendung von rauchender Salpetersäure sowohl als einer Mischung von Salpeter und Soda bot Fehlerquellen oder wenigstens Unbequemlichkeiten dar, welche bei derjenigen von freiem Chlor umgangen werden konnten. Ich verfuhr so, dafs ich die wässerige Lösung der Sulfurete mit Chlor behandelte und bediente mich einer weiten U förmig gebogenen, mit drei kugelförmigen Erweiterungen versehenen Glasröhre, wie sie

auch bei den Analysen der Schwefel-, Selen- etc. Metalle, welche vermittelst Chlor ausgeführt werden, nur in etwas anderer Weise, gebraucht wird. Es wurde die Lösung der Probe in der Kugelröhre selbst bereitet und dann dieselbe auf der einen Seite mit 2 bis 3 Woulfe'schen Flaschen durch Glasröhren so verbunden, dafs ein hermetischer Schluſs erzielt wurde; auf der anderen Seite wurde gewaschenes Chlor in einem sehr langsamen Strome durch den ganzen Apparat geleitet. Es geht dann die Oxydation langsam in der Kugelröhre vor sich. Bei richtiger Regulirung des Chlorstroms gelangen Dämpfe von Chlorschwefel höchstens bis in die zweite Woulfe'sche Flasche. Mit dem schwefelsauren Baryt bleibt in der Kugelröhre, im Fall man Polysulfuret analysirt, viel Schwefel unoxydirt, will man denselben völlig oxydiren, so ist ein Durchleiten von mehreren Tagen nothwendig. Indessen ist dieſs durchaus nicht nöthig. Man bringt sodann die Flüssigkeit nebst Niederschlag aus der Kugelröhre, so wie aus den Woulfe'schen Flaschen in ein Becherglas und sammelt das Ungelöste auf einem gewogenen Filter, welches man dann vorsichtig bei 100° trocknet. Man bekommt dann das Gewicht des Gemenges von Schwefel und schwefelsaurem Baryt, in welchem man nach starkem Glühen den darin enthaltenen schwefelsauren Baryt und aus dem Verlust den freien Schwefel bestimmt. Aus dem Filtrat bestimmt man durch Fällen mit Chlorbarium den als Schwefelsäure darin enthaltenen Schwefel. Dieſs Verfahren giebt sehr gute Resultate.

Was die Bestimmung des Krystallwassers betrifft, so erschien es mir bedenklich, dasselbe indirect durch den Verlust zu bestimmen. Man kann es nämlich nicht in allen Fällen der Substanz ansehen, ob sie Sauerstoff enthält, oder nicht. Allerdings wenn derselbe an Schwefel zu irgend einer Säure des Schwefels gebunden wäre, wäre es möglich dieſs durch einen qualitativen Versuch festzustellen. Aber es ist auch nicht undenkbar, dafs, im Fall Sauerstoff in der Verbindung wäre, derselbe lediglich an Barium gebunden wäre, mit anderen Worten, dafs die Verbindung eine Vereinigung

von Bariumoxyd mit irgend einem Polysulfuret zu einem, man könnte sagen, Oxypolysulfuret verbunden wäre, wie dieſs ja der Fall ist z. B. bei der merkwürdigen Verbindung der Kalkerde mit Calciumquintisulfuret, deren Formel nach H. Rose $CaS^5 5CaO = 20HO$ ist. Man hat für diesen Fall kein directes Mittel, weder auf qualitativem Wege den Sauerstoff zu erkennen, noch ihn auf quantitativem zu bestimmen. Es kann nur indirect durch die quantitative Analyse, durch den Verlust, nachdem man alle übrigen Bestandtheile direct bestimmt hat, entschieden werden, ob und welche Menge Sauerstoff in der vorliegenden Substanz vorhanden ist.

Aus diesem Grunde schien es mir nöthig, mindestens wünschenswerth, auch das Krystallwasser neben dem Barium und Schwefel direct zu bestimmen. Dieſs gelang indessen nicht so ohne Weiteres bei den im Folgenden beschriebenen Verbindungen. Bei 100° entlieſsen sie entweder gar kein oder nur einen Theil ihres Wassers. Bei höherer Temperatur aber wirkte das Wasser zersetzend auf das Sulfuret ein und es ging dazu bei diesen Temperaturen Schwefel fort. Kurz es lieſs sich das Wasser weder allein noch unzersetzt vermittelst Erhitzens austreiben.

Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als die Wasserbestimmung nach Art der organischen Elementaranalyse zu machen. Ich verfuhr dabei folgendermaſsen. Die Probe wurde in einem Porcellanschiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht und während des Erhitzens ein langsamer trockner Luftstrom durchgeleitet, welcher die durch die Hitze aus der Probe erzeugten Zersetzungsproducte (Wasser und Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure und Schwefel) zunächst über eine 4 bis 5 Zoll lange Lage von glühendem Kupferoxyd, dann über eine etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll lange von glühendem Bleioxyd und darauf in eine vorgelegte vor der Operation gewogene Chlorcalciumröhre führte. Das Kupferoxyd diente zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs, das Bleioxyd zur Aufnahme von etwa durch die Glühhitze aus dem entstehenden schwefelsauren Kupferoxyd verflüch-

tigte Schwefelsäure. Das in der Chlorcalciumröhre angesammelte Wasser reagirte so in allen Fällen neutral.

Was über das Verhalten der Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden gegen Wasser bisher bekannt war, verdanken wir hauptsächlich H. Rose und Berzelius. Ersterer hat die Einwirkung des Wassers auf die ersten Sulfurete [1]) untersucht und gefunden, dafs dieselben in Wasser sich nicht als solche auflösen, sondern in verschiedene Producte zerfallen, die, da sie verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigen, durch geeignete Behandlung der Lösungen, in welchen sie enthalten sind, sich trennen lassen. Im Allgemeinen zerfallen die Sulfurete in die Oxydhydrate und die Sulfhydrate (Sulfhydrüre): durch Einwirkung von Wasser auf das Bariumsulfuret aber entstehen aufser diesen beiden noch bemerkenswerthe, eigenthümliche Verbindungen. Dieselben sind: 1) das krystallisirte Sulfuret, BaS+6HO, ein krystallinisches, weifses Pulver, dann aber zwei Oxysulfurete, die als Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem sechsfach gewässerten Einfach-Schwefelbarium anzusehen sind: 2) 4(BaO.10HO) +3(BaS.6HO), welches als schuppige Krystalle und 3) (BaO.10HO)+3(BaS.6HO), welches als Hexagondodekaëder mit stark abgestumpften Endecken, als sechsseitige Tafeln erscheint. — Was die Polysulfurete der in Rede stehenden Metalle betrifft, so ist bisher nur Weniges darüber bekannt gewesen. Bisulfurete sind von Gay-Lussac vom Strontium [2]) und von Herschel vom Calcium [3]) entdeckt und beschrieben. Von Verbindungen mit höherem Schwefelgehalt hat Berzelius die Existenz der fünffach geschwefelten Sulfurete festgestellt und angegeben, dafs sie nur in Lösungen, aber nicht krystallisirt erhalten werden können. Sehr merkwürdig ist eine Verbindung des Fünffach-Schwefelcalciums mit Kalkerde, welche von

1) Pogg. Ann. LV, S. 430.
2) Berz. Lehrb. II, S. 143.
3) Berz. Lehrb. II, S. 150.

H. Rose [1]) die Formel $CaS^5 + 5CaO + 20HO$ erhalten hat und wahrscheinlich mit den von Herschel [2]), von Buchholz und Brandes [3]) und Buchner [4]) erhaltenen und beschriebenen identisch ist (Gmelin II, 196.).

Gewässertes Einfach-Schwefelbarium.

Diese zuerst von H. Rose [5]) erhaltene Verbindung konnte, aufser nach dem von diesem angegebenen Verfahren, nicht allein aus der wäfsrigen Lösung des Dreifach-Schwefelbariums erhalten werden, sondern sie resultirte immer neben anderen Sulfureten, wenn Einfach-Schwefelbarium mit Wasser und weniger als drei Aequivalenten Schwefel gekocht und die Lösung verdunstet wurde.

Zuerst beobachtete ich diese Verbindung unter den Producten, welche aus einer Lösung des auf trocknem Wege erhaltenen Trisulfurets erhalten werden.

Zur Untersuchung indessen verwendete ich Krystalle, welche ich ziemlich grofs und rein bekam, als ich 5 Theile Einfach-Schwefelbarium mit 1 Theil Schwefel (d. i. von beiden ungefähr ein Aequivalent) mit Wasser kochte und die Lösung im Vacuum verdunsten liefs.

Schon gleich zu Anfang krystallisirte aus dieser gelblich rothen Lösung eine weifse blättrige Masse aus, die sich bei weiterem Verdunsten bedeutend vermehrte. Als sich eine ziemliche Partie davon gebildet hatte, wurde die Schaale hervorgenommen und die gelbe Mutterlauge abgegossen, welche letztere zum weiteren Verdunsten wieder unter den Recipienten gebracht wurde. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser abgespritzt und zwischen Fliefspapier getrocknet. Es gelang indessen nicht sie völlig farblos zu erhalten; sie behielten (durch Verunreinigung von Poly-

1) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 436.
2) *Ann. de chim. et phys. XIV, p.* 353.
3) Schweig. Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XXII, S. 43.
4) Ebend. Bd. XVI, S. 397.
5) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 424.

sulfuret) immer einen Stich ins Gelbe, welcher durch Liegen an der Luft sich vermehrte.

Die Krystalltäfelchen waren sehr dünn. Ihre Dicke betrug etwa $\frac{1}{4}$ Millim. Es waren sechsseitige sehr niedrige Säulen mit gerade aufgesetzter Endfläche, welche letztere im Verhältnifs zu den Prismenflächen sehr grofse Ausdehnung zeigte. Die Säulenkanten schienen durch verschiedene Flächen abgestumpft zu seyn, so dafs die Täfelchen theilweis kreisrund erschienen. Sie waren vollkommen spaltbar nach der Endfläche, wenig deutlich nach den Prismenflächen. Auf der Endfläche zeigte sich Perlmutter-, auf den Prismenflächen Fettglanz. Sie waren meistens in Gruppen, theilsweis in concentrischen zusammengewachsen.

Die Täfelchen waren farblos und durchsichtig, durch anhaftende Mutterlauge aber gelblich gefärbt. Es war höchst schwierig, dieselbe zu entfernen. Durch Waschen weder mit kaltem Wasser noch mit Alkohol gelang diefs vollkommen, und in absoluter Reinheit sie zu erhalten, schien unmöglich.

Im Glaskölbchen erhitzt, entwickelte sich viel Wasser, dann Schwefelwasserstoff und Spuren von Schwefel (letzterer in Folge der Verunreinigungen). Es blieb ein weifser, undurchsichtiger Rückstand, der die anfängliche Form der Krystalle beibehalten hatte. Derselbe entwickelte mit salzsaurem Wasser übergossen viel Schwefelwasserstoff, löste sich indessen nicht völlig auf, sondern es blieb ein ziemlich starker, weifser, pulveriger Rückstand.

Die Blättchen selbst lösten sich nur langsam in Wasser auf zu einer Anfangs klaren Lösung, die wohl eigentlich farblos, aber von den Verunreinigungen von Polysulfuret schwach gelblich gefärbt war. Für sich gekocht entwickelte die Lösung keinen Schwefelwasserstoff, eine frischbereitete zeigte auch auf Zusatz von Manganchlorürlösung keine Schewefelwasserstoffentwicklung (oder nur äufserst geringe Spuren davon), doch trat dieselbe nach einiger Zeit wohl, wenn auch schwach, ein. Mit Salzsäure versetzt, zeigte sich eine stürmische Entbindung von Schwefelwasserstoff

ohne dafs sich dabei eine auch nur einigermafsen bedeudeutende Trübung von Schwefel zeigte.

I. 0,4934 Grm. davon wurden in einem Porcellantiegel, durch dessen durchbohrten Deckel mittelst eines Porcellanrohrs ein Wasserstoffstrom in das Innere geleitet wurde, stark geglüht bis zum constanten Gewicht. Vor jedem abermaligen Anheizen wurde etwas Schwefel in den Tiegel geworfen. Die Masse wog dann 0,299 Grm. Dieser Rückstand löste sich in luftfreiem Wasser und Salzsäure zu einer klaren Lösung, die durch Stehen an der Luft milchig wurde. Es war also reines Einfach-Schwefelbarium. Unter der Annahme, die durch eine Analyse (II.) bestätigt wurde, dafs in den Krystallen das erste Sulfuret und kein Oxysulfuret enthalten, entsprechen die 0,299 Grm. Rückstand 60,60 Proc. Ba S. Ist die Differenz Wasser, so bestehen die Krystalle aus 60,60 Proc. Ba S und 39,40 Proc. H O, Zahlen, welche der Formel Ba S + 6 H O, welche 61,04 Proc. Ba S und 38,96 Proc. H O verlangt, entsprechen.

II. 1,1063 Grm. wurden in einer Kugelröhre in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlor behandelt. Das unlösliche Gemenge von Schwefel und schwefelsaurem Baryt wog 0,8937 Grm. und bestand aus 0,0037 Grm. Schwefel und 0,890 Grm. Ba O S O^3 = 0,5235 Grm. Ba = 0,1226 Grm. S. In dem Filtrat wurde durch Chlorbarium noch ein Niederschlag von 0,055 Grm. Ba O . S O^3 erzeugt = 0,0076 Grm. S.

0,5235 Grm. Barium entsprechen 47,32 Proc.
0,1339 » Schwefel » 12,10 »

Es verhält sich danach in Aequivalenten Ba : S = 1 : 1,09, also ist wirklich Einfach-Schwefelbarium in den Krystallen enthalten. Dafs etwas zu viel Schwefel gefunden ist, liegt daran, dafs die Verunreinigung durch Polysulfuret schlechterdings nicht zu vermeiden ist.

III. Es wurden ferner 0,3496 Grm. zur Wasserbestimmung nach Art der organischen Elementaranalyse verwendet. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,1345 Grm. Wasser = 38,47 Proc.

Also sind in 100 Theilen:

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
Ba 1 = 68,56	49,48	49,02	47,32	—
S 1 = 16	11,56	11,58	12,10	—
HO 6 = 54	38,96	39,40	—	38,47
	100,00.			

Es ist diese weifse Verbindung demnach BaS + 6HO, welches schon von H. Rose [1]) als ein weifses, krystallinisches Pulver erhalten und beschrieben ist. Aufser den schon von H. Rose angegebenen Eigenschaften habe ich an dieser Substanz die Fähigkeit bemerkt, in sechsseitigen Täfelchen zu krystallisiren. Die gröfseren Krystalle halten sich einige Zeit, aber nicht lange, an der Luft. Das Pulver wurde auch bei mir schnell gelb (selbst in verschlossenen Gefäfsen), durch *längeres* Liegen an der Luft, in Folge von Oxydation, weifs.

Dieses BaS. 6HO wird nach H. Rose erhalten aus der Lösung des Einfach-Schwefelbariums. Aufserdem bekommt man es immer sowohl aus einer Lösung des auf trocknem Wege erhaltenen Dreifach-Schwefelbariums, als auch einer Lösung von Einfach-Schwefelbarium mit weniger als drei Aequiv. Schwefel in Wasser — aufser anderen, weiter unten zu beschreibenden Producten (warum es nicht entsteht, wenn drei und mehr Aequiv. Schwefel angewendet werden, wird sich weiter unten ergeben). Es krystallisirt unter allen Producten, die aus solchen Lösungen krystallisiren, am ersten heraus, ist also von diesen am wenigsten löslich. Es ist in Wasser löslich und zwar in heifsem mehr, als in kaltem. Wird es mit Alkohol gekocht, so löst sich Nichts auf, doch entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff.

Um festzustellen, wie sich dieses Sulfuret bei erhöhter Temperatur verhält, wurde eine Probe möglichst trocken in ein Glaskölbchen gebracht und dasselbe in einem Oelbad mit eingesenktem Thermometer erhitzt. Bei 100° zeigte sich ein geringer Anflug, von hygroskopischem Wasser her-

1) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 424.

rührend. Dann veränderte sich an dem Aussehen der Substanz nichts bis zu einer Temperatur von 300°, bei welcher mit Erhitzen aufgehört wurde. Es war bis dahin sehr allmählich Wasser fortgegangen, denn es zeigte sich von Zeit zu Zeit ein geringer Anflug. Bei höherer Temperatur zwischen 250° und 300° war Schwefelwasserstoff nachweisbar. Dann wurde in einem Luftbade weiter erhitzt: Ueber 300°, bis etwa 350°, trat nun ein bedeutenderer Anflug von Wasser auf, auch zeigte sich viel Schwefelwasserstoff. Als darauf die Probe über freiem Feuer erhitzt wurde, liefs sich unter dem Fortgehenden kein Wasser mehr bemerken, wohl aber Schwefelwasserstoff und Schwefel. Der Rückstand war gelblich geworden, wurde aber durch starke Hitze weifs. Er löste sich weder in Wasser noch Salzsäure völlig, mit letzterer übergossen, entwickelte er Schwefelwasserstoff. Das in Salzsäure Unlösliche erwies sich als schwefelsaurer Baryt. In dem klaren schwefelwasserstofffreien Filtrat entstand durch Behandeln mit Chlor eine geringe Trübung von schwefelsaurem Baryt, ein Beweis, dafs noch eine Säure des Schwefels aufser Schwefelsäure vorhanden ist, wahrscheinlich schweflige Säure.

Hieraus geht hervor, dafs das Krystallwasser bei Temperaturen zwischen 100° und etwa 350° theils als solches langsam fortgeht, theils zersetzend auf das Sulfuret einwirkt. Von Regnault [1]) ist nachgewiesen, dafs *freies* Wasser auf das Sulfuret des Bariums in der Hitze so einwirkt, dafs sich schwefelsaurer Baryt bildet, während freies Wasserstoffgas fortgeht. Das *Krystall*wasser aber scheint doch anders einzuwirken; freilich bildet sich auch schwefelsaurer Baryt, aber erstens wird das Wasser hier nicht so zersetzt, dafs sich freier Wasserstoff bildet, sondern derselbe verbindet sich mit einem Theile des Schwefels zu Schwefelwasserstoff, und zweitens sind Beweise vorhanden, dafs sich aufser der Schwefelsäure noch eine Säure des Schwefels bildet, wahrscheinlich unterschweflige Säure. Darauf deutet der Umstand hin, dafs beim stärkeren Erhitzen freier Schwe-

1) *Ann. de chim. et phys. T. LXII, p.* 386.

fel aus der vorher längere Zeit bei Temperaturen unter 350° erhitzten Substanz sich entwickelte, und in dem geglühten Rückstand schweflige Säure nachgewiesen werden konnte. Nach Rammelsberg [1]) entsteht durch Glühen aus dem unterschwefligsauren Baryt, indem Schwefel fortgeht, Einfach-Schwefelbarium, schwefligsaurer Baryt und schwefelsaurer Baryt. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dafs in der bei niedrigeren Temperaturen erhitzten Substanz unterschweflige Säure vorhanden ist, die sich bei stärkerer Hitze mit Baryt in der von Rammelsberg angegebenen Weise zersetzt. Der anfänglich entstehende Schwefelwasserstoff mag sich mit unzersetztem Sulfuret zu Sulfhydrat vereinigen, bei höherer Temperatur aber wieder ausgetrieben werden. Da ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff aus der Substanz fortgeführt wird, so mufs sich kaustische Baryterde bilden und zwar mehr, als durch die entstehenden Säuren des Schwefels zu neutralen Salzen gebunden werden kann.

Aus dem Ganzen geht hervor, dafs der Procefs, welcher durch die Einwirkung der Hitze auf das krystallisirte Einfach-Schwefelbarium veranlafst wird, sehr verwickelter Natur seyn mufs, und ich wage nicht eine Formel aufzustellen, die ihn zu erklären im Stande wäre.

Ein eigenthümliches Verhalten beobachtete ich, als ich dieses gewässerte Sulfuret mit rauchender Salpetersäure oxydirte und den entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte. Das saure, klare Filtrat nämlich gab mit Schwefelsäure sowohl als mit Chlorbarium (in beiden Fällen geringe) Niederschläge. Da ich Anfangs glaubte, der durch Chlorbarium entstehende sey weiter Nichts, als schwerlöslicher salpetersaurer Baryt, so verdünnte ich mit Wasser; aber auf Zusatz von vielem Wasser verschwand die Trübung nicht. So absurd dieses Verhalten erscheint, so läfst sich seine Existenz nicht leugnen. Denn mehrmalige Wiederholungen mit absolut reinen Reagentien und Gefäfsen überzeugten mich, dafs ich nicht geirrt hatte. Ich oxydirte eine gröfsere Menge mit rauchender Salpetersäure und theilte

1) Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 300.

das von dem entstandenen schwefelsauren Baryt getrennte klare Filtrat mittelst Maafsgefäfsen in zwei gleiche Volumtheile, fällte in dem einen mit Schwefelsäure, in dem andern mit Chlorbarium und wog beide Niederschläge, wobei sich herausstellte, dafs sie zwar gering, aber annähernd gleich schwer waren. Der durch Schwefelsäure entstandene wog 0,0135 Grm., der durch Chlorbarium erhaltene 0,012 Grm. Beide waren, so weit es sich erkennen liefs (und es ist auch wohl nicht anders möglich), schwefelsaurer Baryt.

Es scheint, als ob ein geringer Theil des durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen schwefelsauren Baryts in dem salpetersauren Wasser gelöst bleibt und erst durch Schwefelsäure oder Chlorbarium, vielleicht auch noch durch andere Substanzen, veranlafst wird, sich unlöslich abzuscheiden.

Orangegelbe, prismatische Krystalle.

Als eine Lösung von Dreifach-Schwefelbarium verdunstet wurde, schossen, nachdem die Ausscheidung der sechsseitigen Täfelchen von $BaS + 6HO$ aufgehört hatte, zugleich mit tiefer roth gefärbten Krystallgruppen, von denen weiter unten die Rede seyn wird, hellorangefarbene gröfsere prismatische Krystalle an. Dieselben waren theilweise von den rothen Warzen ganz umhüllt, theilweise auf und an dieselben gewachsen.

Als diese orangegelben Prismen im Glaskölbchen erhitzt wurden, trat gleich zu Anfang Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel auf. Der Rückstand färbte sich anfangs tiefer roth, später weifs, ohne zu schmelzen.

Die Verbindung löste sich leicht in Wasser auf zu einer hellgelben klaren Flüssigkeit, die sich bald trübte. Durch Salzsäure wurde die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Abscheidung von Schwefel, welcher die Flüssigkeit weifs und milchig machte, veranlafst. Nachdem durch schnelles Kochen der Schwefelwasserstoff völlig vertrieben war, wurde klar filtrirt und mit Chlor behandelt. Es entstand dadurch keine Trübung, ein Beweis, dafs eine Säure des

Schwefels nicht in der Verbindung vorhanden war. Schwefelsaures Manganoxydul erzeugte in der wässerigen Lösung keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

I. 0,494 Grm. davon wurden mit Salpeter und Soda geschmolzen. Der unlöslich zurückbleibende schwefelsaure Baryt wog 0,361 Grm. = 0,2123 Grm. Ba. In dem Filtrat wurden durch Fällung mit Chlorbarium noch 0,289 Grm. $BaO.SO^3$ erhalten. Der den vorhanden gewesenen Schwefel enthaltende schwefelsaure Baryt wiegt also 0,650 Grm. = 0,104 Grm. Schwefel.

II. Eine zweite Probe, 0,5927 Grm., ebenfalls durch Salpeter oxydirt, ergab 0,4433 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,2606 Grm. Ba = 0,0608 Grm. S. Der durch Chlorbarium gefällte $BaO.SO^3$ wog 0,297 Grm. = 0,0408 Grm. S.

III. 0,3674 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse benutzt. Die Chlorcalciumröhre nahm um 0,1327 Grm. zu = 36,12 Proc. Wasser. Der in dem Schiffchen befindliche Rückstand wurde mit rauchender Salpetersäure noch vollends oxydirt und gewogen. Es waren 0,280 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,1647 Grm. Ba = 44,83 Proc.

Die Analysen haben in 100 Theilen ergeben:

	I.	II.	III.	Mittel.
Ba	42,80	43,97	44,83	43,87
S	18,06	17,15	—	17,65
HO	—	—	36,12	36,12
				97,64.

Es bleibt ein Verlust = 2,36 Proc. über. Unter der Annahme, dafs diese 2,36 Proc. Sauerstoff wären und mit einem äquivalenten Antheil Barium zu Baryt verbunden (an Schwefel kann kein Sauerstoff in dieser Substanz gebunden seyn, wie oben durch den Versuch bewiesen ist), berechnet sich, dafs das übrigbleibende Barium zu dem ganzen Schwefel in Aequivalenten = 1 : 3 sich verhält. Dann beständen diese Krystalle aus 36,12 Proc. Wasser, 22,59 Proc. Baryt und 41,29 Dreifach-Schwefelbarium. Danach verhalten sich in Aequivalenten $HO : BaO : BaS^3$ = 4,013 :

0,303 : 0,354, oder nahe zu = 80 : 6 : 7. Es wäre die Substanz also

$$6BaO + 7BaS^3 + 80HO$$

oder

$$6(BaO . 4HO) + 7(BaS^3 . 8HO)$$

			Berechnet.	Gefunden.
BaO	6	411,36	23,02	22,59
BaS^3	7	815,92	40,09	41,29
HO	80	720	36,89	36,12
			10000.	100,00.

Diese Formel hat indessen nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich. Zunächst ist sie auf das complicirteste zusammengesetzt. Denn ist es gewagt, ein mit Krystallwasser versehenes Trisulfuret, und wenn auch nur in Verbindung mit andern Körpern, anzunehmen, so lange es nicht dargestellt ist. Es hat mir trotz dahinzielender Versuche nicht gelingen wollen, ein aus Lösungen krystallisirtes Dreifach-Schwefelbarium isolirt zu erhalten. Es liefse sich auch nicht gut erklären, woher der Sauerstoff in diese Verbindung gekommen wäre. Eine Zersetzung des Wassers läfst sich nicht annehmen, weil dann sich Sulfhydrat nachweisen lassen müfste, dieses aber nicht gelingt. Es ist auch nicht gut möglich, dafs derselbe aus der atmosphärischen Luft herrühre, da dieselbe während des Verdunstens fast durchaus abgehalten ist. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wirkt auch anders auf diese Lösungen ein, indem er, selbst in den kleinsten Mengen zugeführt, aufser dem Barium auch Schwefel oxydirt zu unterschwefligsaurem Baryt, welcher in Nädelchen herauskrystallisirt.

Ich hielt es vielmehr anfangs für wahrscheinlich, dafs ich in den Analysen, die ich vermittelst Oxydation durch Salpeter gemacht hatte, eine geringe Menge Schwefel verloren hätte. Nimmt man an, der Verlust sey Schwefel, so beständen die orangegelben Krystalle nach meinen Analysen aus

im Mittel			berechnet
44,15	Ba	1 = 68,56	44,35
19,73	S	2 = 32	20,71
36,12	HO	6 = 54	34,94
100,00			100,00

und es wäre die Formel $BaS^2 + 6HO$ diejenige, welcher die gefundenen, resp. angenommenen Zahlen am meisten entsprächen.

Wiewohl indessen die so angenommenen Zahlen zu der Formel $BaS^2 + 6HO$ ziemlich stimmen, und wiewohl nach den Angaben von Herschel und Gay-Lussac über die Bisulfurete des Calciums und Strontiums die Existenz eines Zweifach-Schwefelbarium nicht unwahrscheinlich war, so hielt ich es doch für nöthig, weitere Analysen zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung zu machen.

Ich stellte mir daher (denn die Proben, die mir von der ersten Darstellung noch übrig waren, waren sehr schnell, trotzdem sie in einem Glasröhrchen eingeschmolzen waren, verdorben) von Neuem aus einer Auflösung des Trisulfurets reine Krystalle von dieser Substanz dar, und verwendete einen Theil derselben sofort zu folgenden Analysen.

IV. 0,1815 Grm. wurden in wässeriger Lösung mit Chlor behandelt. Gefunden wurden 0,002 Grm. freier Schwefel 0,1395 Grm. $BaO . SO^3$ = 0,082 Grm. Ba = 0,0191 Grm. S und 0,085 Grm. $BaO . SO^3$ = 0,0117 Grm. S.

V. Ferner wurde in einer Probe = 0,1534 Grm. nach Art der Elementaranalyse das Wasser bestimmt. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,0545 Grm. Wasser.

VI. Dann wurden von Neuem diese Krystalle bereitet, mit der gröfsten Schnelligkeit und äufserster Sorgfalt die reinsten ausgelesen und davon 0,7192 Grm. sofort zur Behandlung mit Chlor verwendet. Es wurde erhalten 0,0135 Grm. freier Schwefel, und 0,555 Grm. $BaO . SO^3$ = 0,3265 Grm. Ba = 0,0762 Grm. S, dazu 0,2975 Grm. $BaO . SO^3$ = 0,0408 Grm. S.

In den letzten vier Analysen sind in 100 Theilen gefunden:

	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Ba	44,83	45,23	—	45,39	45,15
S	—	18,12	—	18,14	18,13
HO	36,12	—	35,53	—	35,83
					99,11

Der sich nun ergebende geringe Verlust von 0,89 Proc. ist gewifs nicht die Folge vom Vorhandenseyn von Sauerstoff. Vielmehr ist aller Grund vorhanden denselben auf Rechnung des Umstandes zu schreiben, dafs die Substanz so sehr leicht verwittert.

Die gefundenen Zahlen entsprechen am besten der Formel $Ba^4 S^7 + 25\,HO$ oder $3(BaS.6HO) + (BaS^4.HO) + 6\,HO$, welche in 100 Theilen verlangt:

Ba	$4 = 274{,}24$	44,87
S	$7 = 112$	18,32
HO	$25 = 225$	36,81
		100,00.

Ich entscheide mich für die letzte Formel, welche erstens das vor den anderen voraus hat, dafs die gefundenen Zahlen sehr annähernd zu ihr stimmen, zweitens, dafs sie weniger complicirt ist, und drittens, dafs man nach ihr die Substanz ansehen kann als eine Doppelverbindung zweier Substanzen, welche einzeln darstellbar sind. Berücksichtigt man dazu den Umstand, dafs diese Krystalle mit einer solchen Schnelligkeit verwittern, dafs also der Wassergehalt sehr leicht zu niedrig gefunden werken kann, so erscheint der Schlufs gerechtfertigt, dafs die letzte Formel die richtigere ist.

Den orangegelben Krystallen wird also die Formel

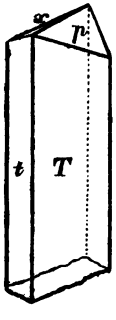
$$3(BaS.6HO) + (BaS^4.HO) + 6HO.$$

zuerkannt. Es ist demnach die Substanz eine Verbindung von 3 Aequivalenten des gewässerten Protosulfurets mit einem Aequivalent des gewässerten Tetrasulfurets und 6 Aequivalenten Wasser. Für die Ansicht, dafs diese Substanz

eine Doppelverbindung aus BaS.6HO und BaS^4.HO sey, spricht der Umstand, dafs dieselbe aus einer Lösung des Trisulfurets immer dann anzuschiefsen pflegt, nachdem das BaS,6HO eben aufgehört und das BaS^4.HO eben angefangen hat herauszukrystallisiren.

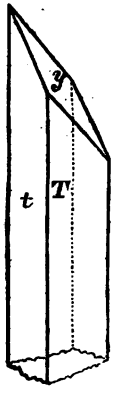
Ich kann unmöglich nach den vielen ziemlich übereinstimmenden Analysen der Substanz die Formel BaS^3.6HO geben, da die Differenz beim Schwefel zu grofs ist, als dafs man sie den unvermeidlichen Fehlern bei der Analyse zuschreiben könnte. Also sind diese orangegelben Krystalle auch nicht analog den Gay-Lussac'schen und Herschel'schen Bisulfureten. Aus einer Auflösung von 1 Aequiv. BaS und 1 Aequivalent S in Wasser ist das Bariumbisulfuret, wie mich ein Versuch lehrte, nicht darstellbar. Auch auf eine Art und Weise, die derjenigen der Darstellung der Gay-Lussac'schen und Herschel'schen Bisulfurete analog ist, ist es nicht zu erhalten. Vielleicht ist es möglich, dafs die Verbindungen von Gay-Lussac und Herschel dieser von mir dargestellten Bariumverbindung analog zusammengesetzt sind. Ich hatte daher die Absicht, eine Revision dieser Bisulfurete vorzunehmen, bin aber noch nicht dazu gekommen.

Die Krystalle dieser orangegelben Verbindung gehören dem klinorhombischen System an. Etwas durchaus Genaues kann ich über die Krystallform nicht beibringen. Zwei Umstände verhindern eine genaue Messung, einmal die Unebenheit der Flächen, die bis zur Rauhheit geht, und dann die grofse Unhaltbarkeit der Krystalle. Die Krystalle sind ziemlich grofs (bis zu einem Zoll lang), aber höchst selten gut ausgebildet. An Flächen habe ich beobachtet: die Prismenflächen *T* und *t*, eine vordere *p*, und eine hintere *x* schiefe Endfläche und noch eine bedeutend schärfere Endfläche *y*, von der sich aber nicht feststellen liefs, ob sie vorn oder hinten lag, da sie nur in Combination mit dem Prisma erschien.



Die Messungen gaben nicht sehr übereinstimmende Resultate. Ich gebe die ungefähren Mittel mehrerer Winkelbestimmungen an:

$T : T = 81°$; $T : t = 99°$; $T : p = 110°$;
$t : x = 104°$ $p : x = 127° 46'$; $T(t) : y = 121°$.



Die Prismenflächen sind ziemlich eben und bei ganz frischen Krystallen auch leidlich glänzend; es ergaben sich auch hier die Bestimmungen am übereinstimmendsten. Die beiden schiefen Endflächen p und x sind ebenfalls ziemlich glänzend (ich beobachtete sie nur an einem einzigen Krystall). Die Fläche y ist sehr rauh. Die Andeutung einer Fläche, welche die scharfe Prismenkante abstumpft, liefs sich auch noch erkennen.

Ich habe keine Spaltbarkeit nach irgend einer Fläche bemerkt; der Bruch war muschlig, und zeigte sich auf den frischen Bruchflächen Wachsglanz.

Die Farbe der Krystalle erscheint schön orangegelb; die Mischung von Roth und Gelb ist aber, wie sich bei genauerer Untersuchung erkennen läfst, die Folge von Dichroismus. Sie lassen das Licht gelb durch, reflectiren es aber hellroth. Freilich ist der Dichroismus nicht so deutlich, als bei dem Vierfach-Schwefelbarium, aber unverkennbar.

Die Verbindung löst sich mit gelber Farbe klar auf (eine concentrirte Lösung erscheint orange, erhitzt, aber tiefer roth), doch wird sie beim Stehen an der Luft bald durch eine weifse Substanz (jedenfalls unterschwefligsaurer Baryt) getrübt. Schwefelsaures Manganoxydul erzeugt darin keine Schwefelwasserstoffentwicklung, wohl aber Salzsäure unter Entfärbung und Abscheidung von Schwefel.

Diese krystallisirte Schwefelverbindung ist von allen am unhaltbarsten. Beim Liegen an der Luft überziehen sich die Krystallflächen schnell mit einer gelblich weifsen pulverförmigen Substanz. Im Laufe der Zeit zeigen sich (auch in von der Luft abgesperrten Räumen) förmliche Aus-

wüchse auf den ursprünglichen Flächen. Es entsteht dabei unterschwefligsaurer Baryt. Nach längerer Zeit sind die Krystalle durch und durch in weifse Pseudomorphosen umgewandelt, die aus lauter kleinen Kryställchen von unterschwefligsaurem Baryt bestehen. Die Unhaltbarkeit erstreckt sich so weit, dafs sich ihr selbst durch Einschmelzen in Glasröhrchen nicht vorbeugen läfst. Es war eine nicht geringe Menge dieser Substanz in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen im Laufe von noch nicht dreiviertel Jahren durch und durch in unterschwefligsauren Baryt und wahrscheinlich Bariumsulfhydrat umgewandelt. Es war unmöglich, dafs die Oxydation auf Kosten der geringen Menge Luft, welche sich ursprünglich in dem Glasröhrchen befand, vor sich gegangen wäre; vielmehr scheint das Krystallwasser hierbei eine Rolle zu spielen. Ein paar gröfsere Krystalle schienen in ihrem eigenen Krystallwasser zerflossen zu seyn und aus der zerflossenen Masse waren nicht eben sehr kleine Nadeln von unterschwefligsaurem Baryt herauskrystallisirt.

Um das Verhalten der Krystalle in der Hitze festzustellen, wurde eine Probe im Glaskölbchen im Wasserbade erhitzt. Schon weit unter 100°C. traten bedeutende Mengen von Wasser auf, aber kein Schwefelwasserstoff. Nachdem dieselbe Probe sodann längere Zeit in einem Luftbade bei 100° bis 110°C. erhitzt war, wurde das am kältern Theil angesammelte Wasser fortgeschafft und nun die Temperatur gesteigert. Es trat kein nachweisbares Wasser, noch sonst ein Zersetzungsproduct auf bis zu einer Temperatur von 230°, bei welcher Spuren von Schwefelwasserstoff Bleizuckerpapier schwärzten. Doch wurde das Auftreten von Schwefelwasserstoff während der Steigerung der Temperatur schwächer und hörte, als dieselbe auf 280° gelangt war, ganz auf. Bei 295° trat wieder Schwefelwasserstoff auf und ebenso bei höherer Temperatur. Die Substanz selbst war bei 100° bis 110° dunkelorange gefärbt, wurde aber, je höher die Temperatur stieg, heller gelb. Als hierauf in freier Flamme erhitzt wurde, trat kein Wasser, kein Schwefelwasserstoff, wohl aber schweflige Säure und Spuren von Schwefel auf. Der Rückstand

wurde schnell weifs, er bestand nach Beendigung der Operation aus Schwefelbarium, schwefelsaurem Baryt und wahrscheinlich schwefligsaurem Baryt. Aus alle diesem geht hervor: diese orangefarbene Verbindung entläfst einen Theil ihres Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 100° leicht. Ein anderer Theil wirkt auf das $Ba^4 S^7$ ein und bildet jedenfalls unterschwefligsauren Baryt und Schwefelwasserstoff, welcher letzterer sich mit weiterem BaS zu Sulfhydrat verbindet. Das Sulfhydrat entläfst zunächst bei Steigerung der Temperatur seinen Schwefelwasserstoff, und der unterschwefligsaure Baryt zersetzt sich bei Rothgluth in Schwefelbarium, schwefelsauren Baryt und schwefligsauren Baryt. (Rammelsberg)[1]).

Es war nicht unwahrscheinlich, dafs dieses Sulfuret des Bariums direct durch Auflösen von 1 Aequiv. Einfach-Schwefelbarium mit etwa 1 Aequiv. Schwefel in Wasser und Abdampfen erhalten werden könne. Ich mischte daher in der Hoffnung auf diesem Wege leichter zu dieser auf dem bisher beschriebenen nur in geringer Quantität zu erhaltenden Verbindung zu gelangen, 5 Thl. des ersten Sulfurets mit einem Theile Schwefel, löste das Gemisch unter Kochen in Wasser[2]) und brachte die filtrirte, rothe Flüssigkeit unter die Luftpumpe. Es krystallisirten zu Anfang die sechsseitigen Täfelchen heraus, welche ich auf S. 209 ff. beschrieben habe. Die von diesen abgegossene Mutterlauge liefs beim Verdunsten im Vacuum aber keine dieser orangegelben prismatischen Krystalle anschiefsen, sondern nur das gewässerte Einfach-Schwefelbarium und das weiter unten zu beschreibende Vierfach-Schwefelbarium. Ein zweiter in derselben Weise ausgeführter Versuch führte zu demselben negativen Resultat.

Es scheint demnach, als ob diese Verbindung nur unter ganz besonderen Verhältnissen entstände, vielleicht nur in der Lösung des auf trocknem Wege erhaltenen Dreifach-Schwefelbariums. So oft ich auch eine Lösung dieses letz-

1) Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 300.
2) Siehe S. 209.

teren Sulfurets unter der Luftpumpe verdunstete, erhielt ich immer wenigstens Andeutungen dieser orangegelben Krystalle.

Ob sich dieses Sulfuret in Wasser umkrystallisiren läfst, oder ob es sich nicht vielmehr in die in ihm angenommenen Schwefelverbindungen: BaS.6HO und BaS^4.HO spaltet, habe ich noch nicht untersuchen können, da mir bisher nur geringe Mengen zu Gebote standen.

Die Untersuchung der Schwefelverbindungen der Erdalkalimetalle hat deshalb grofse Schwierigkeiten, weil sie eine so grofse Empfindlichkeit gegen den Einfluſs der Atmosphäre zeigen. Von allen aber bietet die in Rede stehende die gröfsten Schwierigkeiten wegen ihrer Unbeständigkeit dar. Dazu erhält man sie immer nur in kleinen Partien; eine Ansammlung gröfserer Partien ist aber nicht möglich, da in dem Augenblick, wo man eine Partie erhält, eine kurz vorher erhaltene schon verdorben ist.

Vierfach-Schwefelbarium.

Als eine Lösung von dem auf trocknen Wege bereiteten Dreifach-Schwefelbarium verdunstet wurde, schossen, schon während noch die letzten Partien des BaS.6HO herauskrystallisirten, vorzugsweise aber, nachdem die Ausscheidung dieses Sulfurets aufgehört hatte, zugleich mit den im Vorgehenden beschriebenen orangefarbenen Krystallen tieferroth gefärbte, halbkugelige Krystallgruppen an. Eine solche Gruppe hatte einige Aehnlichkeit mit der Frucht einer Walderdbeere, und wenn man die Mutterlauge aus der Schale, in welcher die Gruppen herauskrystallisirt waren, eben abgegossen hatte, so erschienen dieselben so arrangirt, dafs das Ganze einer, mit Walderdbeeren gefüllten Schale täuschend ähnlich sah. Die Gruppen wurden nicht immer rein von anderen Verbindungen erhalten; theils zeigten sich auf ihrer Basis Nädelchen von unterschwefligsaurem Baryt fest eingewachsen, theils waren die beiden oben beschriebenen Sulfurete mit ihnen verwachsen.

Im Glaskölbchen erhitzt entliefsen diese Gruppen Wasser,

Schwefelwasserstoff und Schwefel, bei stärkerer Hitze blähten sie sich auf und schmolzen dann zu einer dunkelschwarzen, leicht flüssigen Masse (und während dieses Momentes ging der meiste Schwefel fort), die bei Fortsetzung des Erhitzens fest wurde. Nach dem Erkalten stellte der Rückstand eine gelblich grüne Leber dar, welche an den heifsesten Stellen weifs geworden war.

Sie lösten sich in Wasser mit rother, bei Kochhitze tief braunrother Farbe auf zu einer klaren Lösung, die auf Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff zeigte, wohl aber auf Zusatz von Salzsäure unter Entfärbung und massenhafter Ausscheidung von Schwefel. Nachdem aus der salzsauren Lösung durch Kochen der Schwefelwasserstoff völlig vertrieben war, wurde klar filtrirt und das Filtrat mit Chlor behandelt, wodurch indessen keine Trübung entstand. Demnach war in der Substanz weder Sulfhydrat noch eine Säure des Schwefels, wohl aber Polysulfuret.

I. Es wurden die möglichst reinsten der Gruppen ausgesucht und sofort 1,361 Grm. mit Salpeter und Soda geschmolzen. Unlöslich blieben 1,138 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,6694 Grm. Ba. Dann fielen noch 3,044 Grm. $BaO.SO^3$, 4,182 Grm. $BaO.SO^3$ enthalten 0,5741 Grm. S.

II. 0,943 Grm. wurden in einem Porcellantiegel unter Wasserstoff stark geglüht bis zum constanten Gewicht. Zurück blieben 0,559 Grm. reines Einfach-Schwefelbarium = 0,4532 Grm. Ba.

III. 1,119 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse verwendet. Die vorgelegte Chlorcalciumröhre absorbirte 0,093 Grm. HO.

IV. 0,708 Grm. wurden mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Unlöslich blieben 0,567 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,3335 Grm. Ba. Die Schwefelbestimmung fiel viel zu niedrig aus, jedenfalls, weil sich in Folge der Heftigkeit der Oxydation etwas Schwefelsäure verflüchtigt hatte.

V. 0,604 Grm. wurden hierauf möglichst vorsichtig in einem geräumigen und langhalsigen Kolben mit rauchender

Salpetersäure behandelt. Unlöslich blieben 0,484 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}2847$ Grm. Ba. Durch Chlorbarium fielen noch 1,247 Grm. $BaO.SO^3$; 1,731 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}2384$ Grm. S.

Hiernach sind in 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Ba	49,18	48,06	—	47,11	47,17	47,88
S	42,17	—	—	—	39,47	40,82
HO	—	—	8,31	—	—	8,31
						97,01.

Es läfst sich aus diesen Zahlen keine Formel, die auch nur einigen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit hätte, construiren. Es würde sich verhalten:

$$Ba : S : HO = 1 : 3{,}66 : 1{,}32,$$

zudem ist ein Verlust von nahezu 3 Proc. vorhanden. Da es sehr wahrscheinlich war, dafs in Folge der Analysen Schwefel verloren gegangen war und möglicher Weise die Proben nicht völlig reine Substanz gewesen waren (Verunreinigungen könnten $BaS.6HO$ und unterschwefligsaurer Baryt seyn), so machte ich noch eine Analyse von so viel wie möglich reiner Substanz, welche nur die Feststellung des Verhältnisses zwischen Barium und Schwefel zum Zweck hatte.

Es wurde eine beliebige Menge in einem zuzustöpselnden Glase mit rauchender Salpetersäure übergossen und schleunigst das Glas verschlossen. Der unlöslich bleibende $BaO.SO^3$ wog 0,051 Grm., der durch Chlorbarium gefällte aber 0,1567 Grm. Danach verhält sich in der Substanz in Aequivalenten Ba : S sehr annähernd wie 1 : 4.

Die Formel $BaS^4.HO$ verlangt

1 Ba	48,43
4 S	45,21
1 HO	6,36
	100,00.

Die Formel $2BaS^4.3HO$ aber

2 Ba	46.94
8 S	43,82
3 HO	9,24.

Fügt man aber bei den obigen Analysen die verlorenen 2,99 Proc. den Procenten des Schwefels hinzu, so erhält man im Mittel

Ba	47,88
S	43,87
HO	8,31

Zahlen, welche der Formel $2BaS^4 . 3HO$ am besten entsprechen.

Indessen schien es mir noch bedenklich nur auf eine noch dazu mit sehr wenig Substanz ausgeführte Analyse hin frühere Analysen zu corrigiren und daraus eine Formel herzuleiten. Ich stellte mir vielmehr auf dieselbe Weise wie früher, nur in möglichst gröfster Quantität, diese Substanz dar, und erhielt sie, wenn auch immer noch durchwachsen mit den anderen Sulfureten, dennoch so, dafs sie sich von den letzteren ziemlich trennen liefs.

VI. Es wurden 0,582 Grm. mit Salpeter und Soda geschmolzen. Der unlösliche Theil des Kuchens wog 0,481 Grm. = 0,2829 Grm. Ba. Durch Chlorbarium wurden noch 1,417 Grm. $BaO . SO^3$ gefällt. In 1,898 Grm. $BaO . SO^3$ sind 0,2614 Grm. S.

VII. Von 0,508 Grm. wurde eine Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse gemacht. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,0395 Grm. Wasser.

VIII. 1,5883 Grm. wurden in einem trocknen Kolben mit luftfreiem Wasser und Salzsäure übergossen und rasch zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht; der zurückbleibende Schwefel auf einem gewogenen Filter gesammelt wog 0,522 Grm. Derselbe im Porcellantiegel verbrannt liefs einen Rückstand von 0,0095 Grm., also waren an Schwefel vorhanden 0,5125 Grm. Der Rückstand bestand jedenfalls aus $BaO . SO^3$, denn er nahm, mit rauchender Salpetersäure übergossen, nicht mehr an Gewicht zu; doch ist es sehr unwahrscheinlich, dafs das Barium des-

selben auch in dem anfänglich gewogenen (0,522 Grm.) Schwefel in Form von BaO . SO^3 vorhanden war. Nimmt man indessen an, dafs 0,5125 Grm. Schwefel gefunden wären, so ist diefs nicht die ganze Menge Schwefel, welche in der Verbindung vorhanden war, sondern die ganze Menge weniger der dem noch zu bestimmenden in der Flüssigkeit als Chlorbarium gelösten Barium aequivalenten Menge. Es ist aufserdem wahrscheinlich, dafs bei der Verjagung des Schwefelwasserstoffs eine kleine Menge Schwefel als höher geschwefelter Schwefelwasserstoff mit fortgegangen und auf der anderen Seite wiederum, trotz der Anwendung von luftfreiem Wasser, noch eine mehr oder weniger grofse Menge Schwefelwasserstoff zersetzt, und so ein Theil des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff zurückgeblieben seyn kann. Hieraus folgt, dafs die gewonnenen Resultate mehr oder weniger illusorisch seyn müssen. — Aus der von Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Schwefelsäure 1,276 Grm. BaO . SO^3 gefällt. Addirt man dazu die 0,0095 Grm. beim Schwefel gefundenen, so sind im Ganzen 1,2855 Grm. BaO . SO^3 = 0,7561 Grm. Ba = 47,61 Proc. Ba gefunden. 0,5125 Grm. S sind 32,27 Proc., dazu 11,11 Proc. (den Bariumprocenten aequivalent) giebt 43,38 Proc. S.

Hiernach sind in 100 Theilen

			Gefunden			
		Berechnet	VI.	VII.	VIII.	Mittel
Ba	4 = 274,24	47,67	48,61	—	47,61	48,11
S	16 = 256	44,51	44,92	—	43,38	44,15
HO	5 = 45	7,82	—	7,78	—	7,78
						100,04.

Die gefundenen Zahlen entsprechen demnach am besten der Formel 4 Ba S^4 + 5 HO.

Indessen abgesehen davon, dafs diese Formel ein nicht eben sehr einfaches Verhältnifs von dem Tetrasulfuret zum Krystallwasser darstellt, wagte ich auch deswegen noch nicht eine endgültige Entscheidung über die Formel abzu-

geben, weil ich immer noch fürchtete, nicht ganz reine Substanz unter Händen gehabt zu haben. Ich gab der Vermuthung immer noch Raum, dafs ich möglicher Weise Fünffach-Schwefelbarium vor mir hätte, welches nur durch Einfach-Schwefelbarium verunreinigt wäre. Zum wenigsten befürchtete ich, dafs ich zu viel Wasser gefunden hätte, daher rührend, dafs die Krystallgruppen Mutterlauge einschlössen.

Ich arbeitete daher zunächst darauf hin, nur diese Verbindung in möglichst grofsen und reinen Krystallen darzustellen: ich versuchte, ob sie sich nicht umkrystallisiren liefsen. Ich stellte mir daher zunächst aus Lösungen des Trisulfurets möglichst viel der Gruppen dar, sonderte sie sorgfältig von den zugleich mit herauskrystallisirten anderen Sulfureten, löste sie in luftfreiem Wasser und liefs im Vacuum verdunsten.

Nun schofs die Verbindung in sehr schönen und grofsen Gruppen an, aus denen theilweis so grofse Krystallnadeln hervorragten, dafs man mit der Lupe wohl eine nähere Beobachtung vornehmen konnte. Doch will ich erst weiter unten eine Beschreibung dieser Krystalle geben. Die Gruppen waren, so weit es sich mit der Lupe erkennen liefs, nicht durch fremde Substanzen verunreinigt, höchstens zeigten sich auf der Basis Nädelchen von unterschwefligsaurem Baryt. Die letzteren wurden sorgfältig abgekratzt und sofort Proben zur Analyse verwendet.

IX. 1,0629 Grm. wurden in wässeriger Lösung mit Chlor behandelt. Unlöslich blieben 0,9193 Grm., worin 0,0603 Grm. freier Schwefel und 0,859 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}5053$ Grm. Ba = 0,1179 Grm. S. Durch Chlorbarium fielen noch 2,238 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}3082$ Grm. S.

X. 0,9246 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse verwendet. Die Chlorcalciumröhre nahm um 0,0778 Grm. zu.

XI. 0,789 eben so behandelt, ergaben 0,073 Grm. HO.

In 100 Theilen ist gefunden:

	IX.	X.	XI.	Mittel.
Ba	47,54	—	—	47,54
S	45,77	—	—	45,77
HO	—	8,41	9,25	8,83
				102,14

Die IX. Analyse überzeugte mich, dafs ich es in der That mit *Vierfach-Schwefelbarium* und nicht mit einem höhern Sulfuret zu thun hatte. Die Wasserbestimmungen X. und XI. ergaben aber noch höhere Procente, als die früheren. Freilich waren die Proben dazu genommen, ohne besonders getrocknet zu seyn. Sie waren nur auf Fliefspapier getrocknet und es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs der Ueberschufs von mehr als 2 Proc. auf Rechnung des Umstandes zu schreiben ist, dafs die Proben nicht vom hygroskopischen Wasser, resp. eingeschlossener Mutterlauge, befreit waren. Zieht man den Ueberschufs von den Procenten des Wassers ab, so erhält man:

		Berechnet	Gefunden im Mittel
Ba 1	= 68,56	48,43	47,54
S 4	= 64	45,21	45,77
HO 1	= 9	6,36	6,69
		100,00	100,00.

Ich hielt mich überzeugt, dafs die Substanz *Einfach gewässertes Vierfach-Schwefelbarium*, $BaS^4 . HO$, sey, und diese Ansicht wurde durch spätere Analysen bestätigt.

Ehe ich die Eigenschaften des Vierfach-Schwefelbariums beschreibe, will ich von einer anderen Darstellungsart desselben, als der bisher angegebenen, reden.

Ich hielt es für nicht unwahrscheinlich, dafs man die rothen Krystallgruppen nicht allein aus einer Lösung des auf trocknem Wege dargestellten Trisulfurets, sondern auch direct dadurch erhalten könne, dafs man Einfach-Schwefelbarium in Wasser löse mit soviel Schwefel, als sich von letzterem nur löste. Ich rieb daher Bariumsulfuret mit Schwefel zu gleichen Theilen in einem Mörser zusammen und übergofs das Gemenge in einem Kolben mit Wasser. Als das Wasser mit dem Gemisch zusammenkam, zeigte sich eine

bedeutende Erhitzung, und das Wasser färbte sich röthlich gelb. Es ist von Berthier (*Annal. de chim. et de phys. T. XXII, p.* 234) angegeben worden, dafs die Protosulfurete des Kaliums und Natriums, wenn sie in Wasser gelöst werden, eine bedeutende Wärme entwickeln. Ich fand keine Angabe, dafs dasselbe bei der Lösung der analogen Verbindung des Bariums der Fall sey, ein Versuch überzeugte mich indessen, dafs wohl eine Temperaturerhöhung beim Uebergiefsen von trocknem Einfach-Schwefelbarium mit Wasser bemerkbar wird. Aber wenn auch das Bariumsulfuret für sich schon eine Temperaturerhöhung beim Zusammentreffen mit Wasser zeigt, so scheint dennoch, als ob bei der Behandlung eines Gemisches von Schwefelbarium und Schwefel mit Wasser die Erhitzung nicht allein auf Rechnung dieses Umstandes geschrieben werden dürfe, sondern es spielt gewifs die gleichzeitige chemische Vereinigung des Schwefels mit dem Sulfuret zu Polysulfuret eine nicht untergeordnete Rolle. Wenn das auf trocknem Wege erhaltene Trisulfuret, also eine Verbindung, in welcher der Schwefel sich schon in chemischer Vereinigung befindet, mit Wasser übergossen wird, so läfst sich keine Temperaturerhöhung bemerken.

Es wurde dann die Mischung von Schwefelbarium und überschüssigem Schwefel mit Wasser längere Zeit gekocht, bis sich nichts mehr vom Schwefel löste, und die resultirende Flüssigkeit dann heifs filtrirt. Als das klare Filtrat in das kältere Gefäfs kam, trübte es sich; doch hörte die Trübung bald auf. Von dieser Trübung wird weiter unten die Rede seyn. Die klare Lösung wurde sodann zur Verdunstung über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht. Es schied sich nun bald an den Wänden des Gefäfses und auf der Oberfläche eine gelbe Substanz aus, worüber weiter unten; aufserdem krystallisirten rothe Krystallgruppen heraus, welche den früher erhaltenen vollkommen ähnlich waren. Nachdem die Mutterlauge von denselben abgetropft war, wurden sie auf Fliefspapier zum Trocknen gebracht. Die Gruppen waren indessen augenscheinlich nicht rein;

sowohl auf ihrer Basis, als zwischen den Kryställchen auf der Oberfläche zeigte sich eine gelbe Substanz von zarterer Consistenz, doch liefs sich dieselbe theils durch Abkratzen, theils mittelst einer harten Bürste, so schien es wenigstens, entfernen. Von den von der gelben Verunreinigung, so gut es ging, befreiten Krystallgruppen wurden die besten zur Analyse verwendet.

XII. 0,789 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse genommen. Die Chlorcalciumröhre nahm 0,073 Grm. Wasser auf.

XIII. 1,533 Grm. wurden in wässeriger Lösung mit Chlor behandelt. Das unlöslich zurückbleibende wog 1,3004 Grm., worin 0,123 Grm. Schwefel und 1,1774 Grm. BaO.SO^3 = 0,6926 Grm. Ba = 0,1616 Grm. S. Aus dem Filtrat wurden durch Chlorbarium noch 3,3412 Grm. BaO.SO^3 = 0,4586 Grm. S gefällt.

In 100 Theilen gefunden

	XII.	XIII.	Mittel.
Ba	—	45,20	45,20
S	—	47,48	47,48
HO	9,25	—	9,25
			101,93

Nach Analyse XIII. verhält sich in der angewandten Probe in Aequivalenten Ba : S = 1 : 4,503, es sind also mehr als 4 Aequiv. Schwefel auf 1 Aequiv. Barium gefunden, sehr nahe $4\frac{1}{2}$ Proc.

Indessen machte mich ein Umstand darauf aufmerksam, dafs ich wohl nicht reine Substanz analysirt hätte. Bei der Lösung nämlich in der Kugelröhre blieb ein nicht eben sehr geringer geblicher Rückstand. Ich hatte geglaubt, derselbe sey weiter nichts, als während der Lösung in Folge von Oxydation entstandener unterschwefligsaurer Baryt, der nur in der gelben Flüssigkeit gelb erschiene. Doch überzeugten mich weitere Analysen, dafs es wirklich eine Verunreinigung gewesen sey (s. S. 245 Anmerk.).

Ich stellte mir nämlich auf dieselbe Weise, wie eben beschrieben, gröfsere Massen von den Gruppen dar, rei-

nigte sie möglichst von der gelben Substanz, löste sie abermals in kaltem Wasser und liefs nun von Neuem im Vacuum verdunsten. Es schossen nun nicht allein sehr schöne und grofse Gruppen, sondern auch einzelne gröfsere prismatische Krystalle an, von denen die besten zu folgenden Analysen verwendet wurden.

XIV. In 0,9465 Grm. wurde, ohne dafs sie vom hygroskopischen Wasser, resp. Mutterlauge, durch besonderes Trocknen befreit waren, nach Art der Elementaranalyse das Wasser bestimmt. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,075 Grm. Wasser.

XV. 1,7586 Grm. wurden in einer Kugelröhre zur Behandlung mit Chlor gelöst. Es blieb bei der Lösung nur ein sehr geringer gelber Rückstand. Das unlöslich Zurückbleibende wog 1,765 Grm., worin 0,337 Grm. S und 1,428 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,840 Grm. Ba = 0,196 Grm. S. Aus dem Filtrat fielen durch Chlorbarium noch 2,012 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,2762 Grm. S.

XVI. 1,060 Grm. wurden in dem Schiffchen, in welches sie behufs der Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse gebracht wurden, etwas länger als $\frac{1}{4}$ Stunde in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen 100° bis 105° erhitzt. Die Probe wog dann 1,057 Grm. Dann wurde das Schiffchen nebst Inhalt schnell in die Verbrennungsröhre zur Wasserbestimmung gebracht. Die Chlorcalciumröhre nahm um 0,068 Grm. zu.

In 100 Theilen sind

		Berechnet	Gefunden XIV.	XV.	XVI.	Mittel
Ba	1 = 68,56	48,43	—	47,76	—	47,76
S	4 = 64	45,21	—	46,01	—	46,01
HO	1 = 9	6,36	7,92	—	6,41	7,16
						100,93

Es ist also die Substanz $BaS^4.HO$.

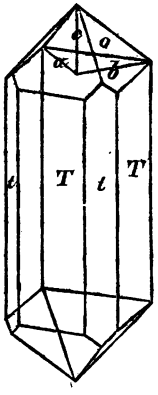
In Analyse XV. ist etwas zu wenig Barium und etwas zu viel Schwefel gefunden, jedenfalls eine Folge der geringen Verunreinigung, die sich bei der Lösung in Wasser

als geringer gelber Rückstand zu erkennen gab (über diese Verunreinigung später). Die Probe zur Wasserbestimmung No. XIV war nicht vom hygroskopischen Wasser resp. Mutterlauge befreit, daher daselbst der Wassergehalt zu hoch gefunden ist; dagegen stimmt in No. XVI, bei welcher die Probe vorher bei 100° getrocknet war, der gefundene Wassergehalt fast genau mit dem theoretisch geforderten.

Ich gehe zunächst zur Beschreibung dieses Sulfurets über.

Das Einfach gewässerte Vierfach-Schwefelbarium wird immer erhalten, wenn Einfach-Schwefelbarium mit Schwefel, gleichviel in welchem Verhältnifs, in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet wird. Werden auf 1 Aequiv. Schwefelbarium weniger als 3 Aequiv. Schwefel angewendet, so scheiden sich neben Tetrasulfuret auch sechsseitige Täfelchen oder Blättchen von dem Protosulfuret aus; wendet man aber eine Lösung des auf trocknem Wege bereiteten Trisulfurets an, so scheiden sich aufser diesen beiden Sulfureten noch die orangegelben prismatischen Krystalle aus, die man als eine Verbindung jener beiden ansehen kann. Am reinsten erhält man es, wenn man genau 1 Aequiv. Schwefelbarium mit 3 Aequiv. Schwefel, d. i. 7 Gewichtstheile Schwefelbarium mit 4 Gewichtstheilen Schwefel mischt und deren Lösung in Wasser verdunsten läfst. Mischt man aber mehr als 3 Aequiv. Schwefel oder gar einen Ueberschufs mit dem Sulfuret, so scheidet sich aus deren Lösung zugleich mit dem Tetrasulfuret noch freier Schwefel aus, wie ich weiter unten zeigen werde. Ohne Zweifel wird man es auch erhalten neben unterschwefligsaurem Baryt, wenn man Barythydrat statt Bariumsulfuret anwendet und im Uebrigen wie eben beschrieben verfährt.

Das Tetrasulfuret krystallisirt im rhombischen System. Die Krystalle sind Prismen, auf denen das Octaëder aufgesetzt ist. Ich habe gröfsere Krystalle beobachtet, welche an beiden Enden des Prismas durch Octaëder zugespitzt waren. Aufser den Prismen- und Octaëderflächen habe ich nur noch, und zwar sehr selten, Flächen bemerkt, welche die Prismenkanten abstumpfen. Aufser diesen Abstumpfungs-



dächen sind die sämmtlichen Flächen bei gröfseren Krystallen schön ausgebildet und glänzend (letzteres aber nur bei frischen).

Als Mittel von 20 Messungen fand ich $T:T = 77°\,34'\,25''$, als Mittel von $16\,T:0 = 142°\,30'\,17''$. Demnach ist das Axenverhältnifs

$$a:b:c = 0{,}80364:1:0{,}81642.$$

Die Fläche t stumpft sowohl die scharfe, als die stumpfe Prismenkante ab. Die Messungen ergaben, dafs sie den Axen a und b parallel läuft. Spaltbarkeit habe ich nicht bemerkt.

Die Krystalle des Tetrasulfurets haben eine grofse Neigung in concentrischen Gruppen zusammenzuwachsen. Die Nadeln, welche solche Gruppen bilden, sind sehr fest aneinandergewachsen. Die Spitzen derselben stehen meist nur wenig aus der als derbe Masse erscheinenden Halbkugel heraus, bedingen aber dadurch doch eine rauhe Oberfläche. Seltener stehen einzelne Säulen weiter aus der Grundmasse der Warze heraus. Auf die Aehnlichkeit dieser Gruppen mit der rothen Walderdbeere habe ich schon aufmerksam gemacht.

Die Krystalle erscheinen krebsroth, aber nur, wenn sie frisch sind. Nach längerem Liegen werden sie, besonders die Warzen, immer heller und die Farbe geht zuletzt in orangegelb über. Sie sind ausgezeichnet dichroitisch, indem sie das Licht gelb durchlassen, aber roth reflectiren. Hält man einen Krystall so, dafs das Licht senkrecht auf eine Prismenfläche durchscheint, so erscheint das Prisma gelb, das Octaëder aber roth und zwar an der Spitze am intensivsten roth.

Das Pulver ist gelb.

Das krystallisirte Tetrasulfuret löst sich leicht in Wasser zu einer in concentrirtem Zustand roth gefärbten, in verdünntem orangefarbenen, klaren Lösung; in der Kochhitze wird die Farbe derselben dunkelbraun. In kochendem

Wasser ist es löslicher als in kaltem. Es läfst sich aus wässeriger Lösung umkrystallisiren. Eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bewirkt in der Lösung keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Durch Salzsäure wird sie unter Entbindung von Schwefelwasserstoff in eine dicke weifse Milch verwandelt. Bei Luftzutritt riecht sie nach Schwefelwasserstoff, trübt sich durch kohlensauren Baryt und es krystallisiren lange Nadeln von unterschwefligsaurem Baryt heraus. In Schwefelkohlenstoff und Alkohol ist es unlöslich. Mischt man eine wässerige Lösung mit Alkohol, so erhält man verschiedene Niederschläge, von denen weiter unten die Rede seyn wird. Die Lösung greift die Haut an. Sie vermag Schwefel aufzulösen. Ueber die Löslichkeit des Schwefels habe ich besondere Versuche angestellt, die später beschrieben werden.

Von allen krystallisirten Sulfureten des Bariums ist dieses am haltbarsten, besonders die gröfseren Krystalle. Wird es indessen längere Zeit dem Einflufs der Atmosphärilien preisgegeben, so wird es auch zerstört.

Im Glaskölbchen erhitzt, entlassen die Krystalle Wasser, Schwefelwasserstoff und vielen Schwefel. Der Rückstand schmilzt anfangs, wird aber, wenn viel Schwefel fortgegangen ist, fest zu einer in der Hitze schwarzen, nach der Abkühlung gelblich grünen Leber, die da, wo sie der stärksten Hitze ausgesetzt gewesen ist, weifs erscheint. Setzt man das Tetrasulfuret unter Wasserstoff einer sehr starken Hitze aus, so verwandelt es sich in das Protosulfuret.

Um die Einwirkung der Hitze auf diese krystallisirte Verbindung genauer zu studiren, brachte ich eine Probe von 0,5244 Grm. in eine gewogene Glasröhre, die so gebogen war, dafs sie mit Bequemlichkeit in einem Wasser- oder Oelbade mit der Probe erhitzt werden konnte; durch dieselbe wurde während der Operation ein Wasserstoffstrom geleitet.

Nachdem die Röhre etwa dreiviertel Stunden in kochendem Wasser gewesen war, wog die Probe 0,5232 Grm., hatte also nur um 1 Milligrm. abgenommen; es liefs sich

auch nur ein geringer Hauch von Wasser oder wahrscheinlicher Schwefel am kälteren Theile der Röhre bemerken; Schwefelwasserstoff war nicht nachweisbar.

Es wurde die Probe sodann in ein Oelbad mit eingesenktem Thermometer gebracht und erhitzt. Als die Temperatur auf 105° gestiegen war, wurde unmittelbar da, wo die Röhre aus dem Oel hervorkam, ein geringer Anflug, wie es schien, von Schwefel sichtbar. Schwefelwasserstoff trat bei dieser Temperarur noch nicht auf. Bei höherer Temperatur zwischen 110_0 und 200° gingen grofse Mengen Schwefel fort, aber Wasser sowie Schwefelwasserstoff waren nicht nachweisbar. Die Krystalle behielten ihre Form bei, färbten sich aber dunkler, ihre Oberfläche blieb glänzend. Bei 200° setzte sich endlich Wasser an dem kältern Theile der Röhre ab und der Geruch nach Schwefelwasserstoff wurde deutlich. Jetzt bekamen die Krystalle auch ein anderes Ansehen, sie wurden matt auf der Oberfläche und nahmen eine bräunlich rothe, lederartige Farbe an. Es war indessen nur Wenig, was an Schwefelwasserstoff auftrat, denn nach kurzer Zeit liefs sich diefs Gas gar nicht mehr nachweisen, dagegen gingen noch Wasser und Massen von Schwefelwasserstoff fort. Nachdem die Temperatur bis 300° gestiegen war, wurde erkalten gelassen und dann der Schwefel, der noch an dem kälteren Theile der Röhre safs, durch Erhitzen fortgetrieben. Es wog die Substanz hierauf 0,4281 Grm. Nachdem dieselbe kalt geworden war, sah sie hellgelb aus. Es wurde hierauf von Neuem im Oelbad erhitzt, bei Temperaturen zwischen 250° und 300°. Die Substanz sah in der Hitze dann schmutzig röthlich gelb aus; es zeigte sich nur ein geringer Anflug von Schwefel; Schwefelwasserstoff war nicht zu bemerken. Nachdem durchaus Nichts mehr fortging aus der Probe, wog sie 0,4253 Grm. Kalt sah die Substanz hellgelb aus, hatte aber ihre ursprüngliche Form nicht verändert. Es waren vollständige Pseudomorphosen nach dem Tetrasulfuret; man hätte sie messen können.

Ein Pröbchen derselben im Glaskölbchen erhitzt, ent-

liefs Schwefel, Spuren von Schwefelwasserstoff, aber kein bemerkbares Wasser. Bei sehr starker Hitze schmolz der Rückstand und gab noch mehr Schwefel ab. Nachdem einige Zeit stark geglüht war, war der Rückstand braunroth, nach dem Erkalten gelb, an den Stellen aber, wo er am stärksten erhitzt war, weifs. Mit Wasser übergossen und gekocht entstand eine gelbe Lösung, die durch weifse Flocken getrübt war. Mit Salzsäure versetzt, entwickelte sich Schwefelwasserstoff, es entstand eine weifse Milch, in der gröfsere feste Partikelchen sich rasch zu Boden setzten.

Die pseudomorphosischen Krystalle selbst lösten sich nur langsam, selbst in kochendem Wasser, zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche durch eine weifse flockige Masse getrübt war. Die Lösung reagirte alkalisch auf Lackmus. Durch mehr Wasser und Kochen verschwand die Trübung nicht, auch nicht auf Zusatz von Salzsäure, welche aber die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Abscheidung von Schwefel veranlafste.

0,181 Grm. wurden in Wasser gelöst, resp. suspendirt und mit Chlor behandelt. Unlöslich blieben 0,1785 Grm. $BaO.SO^3$, welcher mit keinem freien Schwefel vermengt war, = 0,105 Grm. Ba = 58,01 Proc. Ba = 13,54 Proc. S. Aus dem Filtrat fielen noch 0,329 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,045 Grm. S = 24,86 Proc. S. Es ist gefunden:

Ba	=	58,01 Proc.
S	=	38,40 »
Rest	=	3,59 »
		100,00.

Unter der Voraussetzung, dafs der Rest Sauerstoff ist und in schwefelsaurem Baryt befindlich (aufser Schwefelsäure war in den Pseudomorphosen keine andere Säure des Schwefels nachweisbar), berechnet sich, dafs die Pseudomorphosen aus

13,09 Proc. $BaO.SO^3$
50,31 » Ba
36,60 » S

bestehen, und dann verhält sich das zurückbleibende Ba:S

in Aequiv. = 1 : 3. $BaO . SO^3$ aber verhält sich in Aequiv. zu BaS^3 = 1 : 6,64. Nimmt man alle durch die Versuche ergebenen Thatsachen zusammen, so findet die durch die Hitze im krystallisirten Vierfach-Schwefelbarium veranlafste Veränderung nach folgendem Schema statt:

$$8(BaS^4 . HO) = BaO . SO^3 + 7\,BaS^3 + 4\,HO + 4\,HS + 6\,S.$$

Das Wasser, der Schwefelwasserstoff und der Schwefel verflüchtigen sich und die Pseudomorphosen wären dann ($BaO . SO^3 + 7\,BaS^3$).

Zu diesen Formeln stimmen sehr annähernd die empirisch gefundenen Zahlen. Unter diesen Voraussetzungen hätte die Probe von 0,5244 Grm. an Pseudomorphosen ergeben müssen 0,4318 Grm., eine Zahl, die mit der gefundenen (0,4253 Grm.) allerdings ziemlich stimmt. Da ein Polysulfuret in den Pseudomorphosen vorhanden ist, so kann es nicht gut ein anderes seyn, als Dreifach-Schwefelbarium; das zeigen die Versuche, die ich über diefs letztere Polysulfuret angestellt habe. —

Die Versuche haben also über das Verhalten des krystallisirten Tetrasulfurets in der Hitze Folgendes ergeben. Bei Ausschlufs der Luft halten sich bei 100° die Krystalle unverändert. Bei 105° und höheren Temperaturen entlassen sie Schwefel; Wasser aber und Schwefelwasserstoff treten erst bei 200° auf. Es ist sehr merkwürdig, dafs diese Verbindung eher Schwefel als Wasser abgiebt. Bei Temperaturen bis zu 300° (und wahrscheinlich auch bis 350°) wird nur ein Theil des Schwefels neben Wasser und Schwefelwasserstoff verflüchtigt. Das Krystallwasser der Verbindung geht also während des Erhitzens bis 300° zur Hälfte als solches fort, die andere Hälfte wirkt so auf das Sulfuret ein, dafs sich, während ein Theil des Schwefels frei wird, Schwefelwasserstoff und schwefelsaurer Baryt bildet. Der nicht afficirte Theil des Tetrasulfurets entläfst 1 Aquiv. Schwefel und wandelt sich in das Trisulfuret. Der Procefs, welcher stattfindet, kann veranschaulicht werden durch das Schema

$$8(BaS^4 . HO) = BaO . SO^3 + 7\,BaS^3 + 4\,HO + 4\,HS + 6\,S.$$

Wird die durch eine Temperatur zwischen 250° und 300° in ($BaO.SO^3 + 7BaS^3$) verwandelte Substanz stärker erhitzt, so entläfst das darin befindliche BaS^3 noch 2 Aequivalente Schwefel, und durch starke Hitze kann sie schliefslich völlig in ($BaO.SO^3 + 7BaS$) übergeführt werden. —

Ich habe schon oben angeführt, dafs wenn man eine wäfsrige Lösung des krystallisirten Tetrasulfurets mit Alkohol mischt, man verschiedene Niederschläge erhält. Es sind deren, wie es scheint drei. Im ersten Augenblick entsteht eine Trübung, hervorgebracht durch eine weifse flockige Substanz, an der vermittelst der Lupe keine Anzeichen von Krystallisation sich bemerken liefsen. Bald darauf wurde die Entstehung weifser, äufserst zarter Krystallblättchen, welche sich in der Flüssigkeit mit schillerndem Glanze vertheilten, sichtbar. Doch waren dieselben sehr klein. Nach kurzer Zeit begann dann die Abscheidung orangefarbener Krystallnadeln, welche sich an den Wänden des Gefäfses ansetzten, und wie es schien, Neigung zeigten, sich in Gruppen zu vereinigen.

Um mir von diesen Niederschlägen gröfsere Mengen darzustellen, bereitete ich eine nicht zu concentrirte Lösung des Tetrasulfurets und mischte 1 Volum derselben mit etwa $2\frac{1}{2}$ Volum 91procentigen Alkohol, füllte mit dem Gemisch eine Flasche bis oben hin voll und verschlofs mit einem Glasstöpsel so, dafs keine Luft in der Flasche blieb. Sodann wurde das Ganze 48 Stunden ruhig hingestellt. Da sich dann Nichts mehr auszuscheiden schien, wurde die Flasche geöffnet, die klare gelblich rothe Lösung von dem zu Boden Gesenkten abgegossen, eine andere Flasche damit ebenfalls bis obenhin gefüllt und gut verschlossen. Es setzte sich aus der Lösung nun nichts weiter ab, aufser in Folge von nicht ganz zu vermeidender Oxydation entstandene Nädelchen von unterschwefligsaurem Baryt. Das ungelöst Zurückbleibende aber war ein Gemisch von einer weifsen, flockigen, einer weifsen, krystallinischen und einer orangegelben, krystallinisch-nadelförmigen Substanz.

Es liefsen sich die weifsen Massen ziemlich leicht von der orangefarbenen dadurch trennen, dafs man das Gemisch mit Alkohol stark schüttelte und einige Sekunden ruhig hinstellte. Die weifsen Massen blieben längere Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, die Krystallnadeln aber setzten sich rasch zu Boden. Es wurde dann die durch die weifsen Massen getrübte Flüssigkeit von dem orangegelben Bodensatz abgegossen, und beide Massen für sich durch wiederholtes Schütteln mit Alkohol und Dekantiren ausgewaschen.

Die beiden weifsen Massen liefsen sich kaum von einander trennen und nur schwierig durch Dekantiren auswaschen, weil sie sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt blieben. Da ich dazu nur sehr geringe Mengen davon erhielt, habe ich noch keine genügende Untersuchung derselben vornehmen können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs beide Massen ein und dieselbe Substanz sind; das zuerst gefällte ist nur flockig, während das im Verlauf von einiger Zeit ausgeschiedene krystallinisch ist. Das Gemisch beider (denn bei der geringen Menge liefs sich eine völlige Trennung nicht bewerkstelligen) entwickelte im Glaskölbchen erhitzt Schwefel, Schwefelwasserstoff und geringe Mengen Wasser, der Rückstand wurde vorübergehend dunkelgrau bis schwarz gefärbt und zuletzt weifs. Es löste sich in Wasser klar auf. Salzsäure entwickelte aus der Lösung Schwefelwasserstoff, ohne dafs die Flüssigkeit bedeutend getrübt wurde.

Die orangegelben Krystallnadeln dagegen liefsen sich leicht und vollständig durch Dekantiren mit Alkohol auswaschen. Sie wurden dann zwischen Fliefspapier rasch ausgepreſst, bis sie ein orangefarbenes staubiges Krystallpulver darstellten. Unter der Lupe liefs sich erkennen, dafs es vierseitige Prismen waren mit oktaëdrischer Zuspitzung. Ich erhielt einmal so grofse Nadeln, dafs sich das Oktaëder schon mit bloſsen Augen erkennen liefs. Im Glaskölbchen erhitzt entliefsen sie Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel, letzteren bei stärkerer Hitze in

Masse. Die Substanz selbst zerknisterte anfangs und schmolz dann zu einer in der Hitze schwarzen nach dem Erkalten grünen Leber. Durch sehr starke Hitze wurde sie weifs. Die Nadeln lösten sich in Alkohol nicht, wohl aber sehr leicht in Wasser mit röthlicher Farbe. Die klare Lösung trübte sich bald an der Luft, mit Salzsäure entwickelte sie Schwefelwasserstoff und bildete eine weifse Milch. Schwefelsaures Manganoxydul entwickelte keinen Schwefelwasserstoff.

XVII. 1,6838 Grm. wurden sogleich zur Analyse vermittelst Chlor abgewogen. Das unlöslich Zurückbleibende wog 1,8263 Grm., worin 0,4423 Grm. Schwefel und 1,384 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}8141$ Grm. $Ba = 0{,}190$ Grm. S waren. Aus dem Filtrat fielen durch Chlorbarium noch 1,131 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}1552$ Grm. S.

XVIII. 0,6561 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse genommen. Es wurden 0,0463 Grm. Wasser gefunden.

XIX. 0,3700 Grm. wurden in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zugleich mit Schwefel, schwefelsaurer Baryt gefällt. Letzterer durch starkes Glühen vom Schwefel befreit wog 0,314 Grm. = 0,1847 Grm. Ba.

In 100 Theilen ist

		Berechnet	Gefunden XVII.	XVIII.	XIX.	Mittel
Ba	1 = 68,56	48,43	48,35	—	49,37	48,86
S	4 = 64	45,21	46,77	—	—	46,77
HO	1 = 9	6,36	—	7,06	—	7,06
						102,69

Die orangegelben Krystallnadeln sind demnach

$BaS^4.HO$.

Es wird also durch Alkohol aus einer wäfsrigen Lösung des Tetrasulfurets (zugleich mit andern, noch nicht näher von mir untersuchten, Producten) dasselbe wieder krystallisirt ausgeschieden, und zwar in eben der Zusammensetzung, wie das aus Wasser krystallisirte. Doch wird auf Zusatz von Alkohol auch nach längerem Stehen eine gelbrothe Lö-

sung des Tetrasulfurets nicht farblos, sondern bleibt orangefarben. Es ist demnach noch Polysulfuret in dem Alkohol aufgelöst, aber nicht Tetrasulfuret, da dieſs auch in weniger starkem Alkohol nicht löslich ist. Es scheint, als ob eine höhere Schwefelungsstufe sich in der Lösung befindet, vielleicht Fünffach-Schwefelbarium, welches nach Berzelius (Lehrb. II, S. 147) in Alkohol löslich ist.

Das aus alkoholischer Lösung krystallisirte Vierfach-Schwefelbarium ist ein schön orangegelbes Krystallpulver, aus vierseitigen prismatischen Nädelchen mit oktaëdrischer Endigung bestehend, welche jedenfalls dieselbe Form haben, wie das aus wäſsriger Lösung krystallisirte.

Fünffach-Schwefelbarium.

Ich habe oben (S. 231) schon angedeutet, daſs, als die rothe Lösung, welche durch Kochen von Schwefelbarium mit Wasser und überschüssigem Schwefel erhalten war, kochend heiſs filtrirt wurde, gleich, sobald das klare Filtrat in das kältere Gefäſs kam, eine Trübung entstand, hervorgebracht durch eine gelbe Substanz. Es hörte nach kurzer Zeit, wahrscheinlich, nachdem das Gefäſs genügend heiſs geworden war, diese Erscheinung auf, und die Flüssigkeit blieb klar. Als diese klare Lösung nun unter die Luftpumpe gebracht wurde, lagerte sich bald auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine zarte, pulverige Masse ab, die sich vermehrte, je weiter die Verdunstung fortschritt. Ich schrieb diese Erscheinung sowohl, als das oben erwähnte Trübewerden beim Filtriren anfangs einer allmählichen Aufnahme von Sauerstoff zu, in Folge deren sich schwerlöslicher unterschwefligsaurer Baryt bilde. Als das Gefäſs mit dem krystallisirten Tetrasulfuret unter dem Recipienten hervorgenommen wurde, zeigte sich, daſs sich diese auf der Oberfläche gebildete Masse zu einer verhältnismäſsig nicht dünnen Kruste vereinigt hatte, unter welcher die Flüssigkeit verdunstet war. Die Kruste sah in dünneren Lagen hellgelb, in dickeren schmutzig hellgelb aus und schloſs an einzelnen Stellen rothe, ziemlich groſse Krystalle von $BaS^5.HO$

ein. Auf dem Boden und an den Wänden des Gefäfses schien sich dieselbe Substanz abgelagert zu haben, doch liefs es sich nicht deutlich erkennen, da die Krystalle des $BaS^4.HO$ darüber angewachsen waren.

Als die Kruste mit Wasser übergossen wurde, färbte sich dasselbe gelb, indessen schien sich von der wesentlichen Substanz derselben Nichts aufzulösen, selbst als anhaltend gekocht wurde; es wurde die gelbe Flüssigkeit dann abgegossen und die Masse durch Dekantiren ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt war. Der Rückstand darauf mit Salzsäure übergossen, entwickelte nur geringe Spuren von Schwefelwasserstoff; er wurde mit Salzsäure gekocht und so lange mit salzsaurem Wasser und Dekantiren ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Verdunsten keinen Rückstand liefs. Die zurückbleibende Masse hatte genau das Ansehn, wie zuvor, nur dafs sie von den eingesprengten, rothen Krystallen befreit war. Als eine Probe davon auf einem Porcellanscherben erhitzt wurde, schmolz die Masse und verbrannte zu schwefliger Säure; es blieb ein schwarzer Fleck zurück, der durch stärkeres Erhitzen weifs wurde. Es war ein weifser, pulveriger Rückstand, der zu gering war, als dafs man ihn hätte untersuchen können.

Es wurde hierauf in einem Porcellantiegel eine Probe von 0,3869 Grm. abgewogen und erhitzt; es blieb ein Rückstand von 0,0022 Grm. Es ist wohl nicht gut anzunehmen, dafs die geringfügige Menge, die als Rückstand blieb, einen wesentlichen Bestandtheil der Masse ausgemacht habe, sondern es ist wohl für ausgemacht zu halten, dafs er von Verunreinigungen (vielleicht noch nicht völlig durch Salzsäure ausgewaschene, rothe Krystalle, oder ein Oxydationsproduct derselben) herrührte.

Die Kruste besteht also aus *Schwefel*. Schon mit der Lupe lassen sich Anzeichen von Krystallisation an ihr erkennen; unter dem Mikroskop erschien sie als ein Aggregat einzelner oktaëdrischer, nebeneinandergewachsener, hellgelber sehr glänzender Kryställchen. Dieser Schwefel löst

sich leicht in Schwefelkohlenstoff auf. Es ist also oktaëdrischer oder α Schwefel.

Aus einer mit Schwefel gesättigten Lösung des Schwefelbariums krystallisirt also neben dem Tetrasulfuret freier Schwefel[1]) *aus, und zwar, wie ich erkannte, weiter Nichts.*

Zur Aufklärung dieser sehr merkwürdigen Erscheinung stellte ich zunächst folgende Versuche an.

In einem Reagensglas wurde Einfach-Schwefelbarium mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, die klare kochend heifse Lösung aber in ein anderes Reagensglas abgegossen. Sobald sie in das kältere Gefäfs kam, trübte sie sich. Als sie darauf noch stärker abgekühlt wurde mehrte sich die die Trübung verursachende Masse sehr bedeutend. Durch Erhitzen aber wurde die Flüssigkeit wieder klar, durch rasches Abkühlen wieder sofort dick trübe, und es liefsen sich unzählige Male beide Erscheinungen, des Trübewerdens — des Klarwerdens, abwechselnd hervorrufen. Als eine Quantität des rothen krystallisirten Vierfach-Schwefelbariums mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die resultirende klare heifse Lösung ebenso behandelt wurde, zeigten sich genau dieselben Erscheinungen. Die in beiden Fällen durch Abkühlung abgeschiedene Masse wurde durch Dekantiren, anfangs mit reinem, später mit salzsaurem Wasser gereinigt und getrocknet. Sie stellte dann ein äufserst zartes, schmutzig gelbes Pulver dar, an dem sich unter dem Mikroskop erst bei 190facher Vergröfserung Anzeichen von Krystallbildung wahrnehmen liefsen. Eine Untersuchung zeigte, dafs es α Schwefel sey. Es war einerlei, ob man concentrirte, oder verdünnte Lösungen anwandte: es waren in beiden Fällen die Erscheinungen dieselben.

Nach diesen Versuchen vermuthete ich, dafs durch Ko-

1) Jetzt erklärt sich, warum in der S. 232 unter No. XIII untersuchten Probe des Tetrasulfurets zu viel Schwefel gefunden ist. Die gelbe Verunreinigung, welche sich nicht in Wasser löste, war noch nicht völlig abgekratzter oder abgebürsteter Schwefel.

chen von Einfach-Schwefelbarium oder, was dasselbe ist, von Vierfach-Schwefelbarium mit Wasser und überschüssigem Schwefel nicht eine Lösung von Fünffach-Schwefelbarium entstände, wie dieſs von Berzelius angegeben ist, sondern, daſs sich eine Lösung von Vierfach-Schwefelbarium bilde und diese erst eine weitere Menge Schwefel, aber nicht gerade ein Aequivalent, nicht chemisch bände, sondern einfach auflöse, und zwar, daſs eine heiſse Lösung von Tetrasulfuret mehr Schwefel löse, als eine kalte.

Um zu entscheiden, wie weit diese Vermuthung begründet wäre, stellte ich Analysen an, welche die Feststellung des Verhältnisses von Barium zu Schwefel in einer *kochendheiſs filtrirten* mit Schwefel gesättigten Lösung von Einfach-Schwefelbarium, resp. Vierfach-Schwefelbarium in Wasser einerseits, und in einer ebenso bereiteten, aber erst nach dem *völligen Erkalten filtrirten* andererseits zum Zweck hatten.

Es wurde in einem Kolben Einfach-Schwefelbarium mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht, bis sich von Letzterem nichts mehr löste, und dann gleich ein Theil der siedenden Lösung durch ein Filter, dessen Trichter sich in kochendem Wasser befand, schnell filtrirt, und zwar gleich in die Kugelröhre hinein, in welcher sie behufs Analyse mit Chlor behandelt werden sollte. Als die kochendheiſse Lösung in die kältere Kugelröhre kam, trübte sie sich, doch schadete dieſs für diese Analyse Nichts. Der Rest der Lösung wurde zum Erkalten hingestellt.

XX. Nach der Behandlung mit Chlor blieben in der kochend heiſs filtrirten Lösung 2,2187 Grm. Unlösliches zurück, welches aus 0,6577 Grm. Schwefel und 1,561 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}9182$ Grm. Ba $= 0{,}2143$ Grm. S bestand. Durch Chlorbarium fielen noch 1,902 Grm. $BaO.SO^3 = 0{,}2611$. Demnach sind 0,9182 Grm. Barium und 1,1331 Grm. Schwefel gefunden, und es verhält sich in Aequivalenten

$$Ba : S = 1 : 5{,}279.$$

Nachdem die, wie eben beschrieben, bereitete, mit Schwe-

fel gesättigte Lösung sich völlig abgekühlt hatte, wurde eine Partie in eine Kugelröhre zur Analyse *kalt* filtrirt.

XXI. In derselben blieb nach der Behandlung mit Chlor ein Rückstand von 2,5045 Grm., bestehend aus 0,7595 Grm. Schwefel und 1,745 Grm. $BaO.SO^3$ = 1,0624 Grm. Ba = 0,2395 Grm. S. Durch Chlorbarium wurden noch erhalten 1,609 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,2209 Grm. Schwefel. Danach ist in Aequivalenten

$$Ba : S = 1 : 5{,}09.$$

Es wurde ferner krystallisirtes Vierfach-Schwefelbarium mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die Lösung, nachdem sie *erkaltet* war, ebenfalls in eine Kugelröhre zur Behandlung mit Chlor filtrirt.

XXII. Es blieb ein Rückstand von 1,780 Grm., worin 0,442 Grm. Schwefel und 1,338 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,787 Grm. Ba = 0,1837 Grm. S waren. Dazu kommen 2,114 Grm. $BaO.SO^3$ = 0,290 Grm. S. Daher ist

$$Ba : S = 1 : 4{,}99.$$

Es geht hieraus hervor, dafs in den kalten Lösungen, welche unter No. XXI. und XXII. analysirt sind, Barium und Schwefel sich in einem Gewichtsverhältnifs befinden, so dafs auf 1 Aequiv. Barium 5 Aequiv. Schwefel kommen, denn gefunden ist $Ba : S = 1 : 5{,}04$ im Mittel. Es ist auch bewiesen, was sich auch schon von vornherein vermuthen liefs, dafs es einerlei ist, ob man das Protosulfuret oder das Tetrasulfuret zur Lösung des Schwefels anwendet. In beiden Fällen enthält die *kalte*, rothe Lösung 5 Aequiv. Schwefel auf 1 Aequiv. Barium.

Man könnte sagen, in einer solchen Lösung sey Vierfach-Schwefelbarium enthalten, welches noch 1 Aequiv. Schwefel *einfach gelöst* hätte. Dafür spricht der Umstand, dafs aus einer Lösung, welche auf 1 Aequiv. Barium 5 Aequiv. Schwefel enthält, während des Verdunstens Schwefel als solcher und zwar in dem Maafse herauskrystallisirt, als die Ausscheidung seines Lösungsmittels, des Vierfach-Schwefelbariums vorschreitet. Indessen da es, wie die Analysen beweisen, gerade eine dem herauskrystallirenden Vier-

fach-Schwefelbarium äquivalente Menge Schwefel ist, welche sich krystallinisch ausscheidet, so ist wohl richtiger anzunehmen, dafs diese Menge wirklich, wenn auch nur in loser, *chemischer Verbindung* sich befindet.

Anders verhält es sich mit einer *kochendheifsen*, mit Schwefel gesättigten Auflösung des Schwefelbariums oder, was dasselbe ist, des Vierfach-Schwefelbariums. Diese enthält auf 1 Aequiv. Barium mehr als 5 Aequiv. Schwefel und zwar, wie Analyse XX. zeigt, auf 1 Aequiv. Barium 5,279 Aequiv. Schwefel.

Es ist wohl nicht gut anzunehmen, dafs der Schwefel, welcher in einer solchen Lösung aufser den an 1 Aequiv. Barium gebundenen 5 Aequiv. (Schwefel) vorhanden ist, in chemischer Verbindung sich befindet. Dagegen spricht erstens, dafs das Atomverhältnifs von Barium zum ganzen Schwefel oder von Fünffach-Schwefelbarium zum überschüssigen Schwefel ein durchaus nicht einfaches ist, zweitens aber, dafs dieser überschüssige Schwefel sich durch blofse Abkühlung als solcher ausscheidet. Sondern es ist richtiger zu sagen: eine Lösung von Bariumquintisulfuret vermag in der Kochhitze noch 0,279 Aequiv. Schwefel, oder besser in Gewichtsverhältnifs ausgedrückt, 42,05 Theile hypothetisch wasserfreies Fünffach-Schwefelbarium vermögen noch 1 Theil Schwefel *einfach aufzulösen*, und dieser einfach gelöste Schwefel scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig aus.

Die Resultate der eben beschriebenen Untersuchungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

Es ist die schon von Berzelius [1]) festgestellte Existenz des Quintisulfurets des Bariums nicht zu leugnen. Dasselbe kann aber nur in wässeriger Lösung bestehen. Das fünfte Aequivalent Schwefel ist darin so lose gebunden, dafs sich dasselbe während des Verdunstens der Lösung aus der chemischen Verbindung loslöst und herauskrystallisirt, und zwar in dem Maafse, als das dadurch entstehende Tetrasulfuret in Krystallen anschiefst. Dieser Schwefel ist oktaëdrischer

1) Lehrb. Bd. II, S. 137.

oder α Schwefel. Die Lösung unterscheidet sich aufser durch ihren höheren Schwefelgehalt in ihrem sonstigen Verhalten und ihren Eigenschaften durch Nichts von der Lösung des Tetrasulfurets.

Eine Lösung des Fünffach-Schwefelbariums vermag in der Kochhitze noch Schwefel aufzulösen und zwar auf 42,05 Theile des in ihr enthaltenen hypothetisch wasserfreien Quintisulfurets 1 Theil. Dieser aufgelöste Schwefel scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig aus als eine schmutzig gelbe pulverige Masse, an der sich erst bei starker Vergröfserung unter dem Mikroskop Anzeichen von Krystallisation wahrnehmen lassen. Dieser auf solche Weise ausgeschiedene Schwefel ist ebenfalls α Schwefel.

Eine Untersuchung der Verbindung des Schwefels mit Strontium und Calcium habe ich begonnen. Ich behalte mir vor, die Resultate derselben nach ihrer völligen Beendigung zu veröffentlichen.

III. *Ueber die volumetrischen Relationen des Ozons und die Wirkung elektrischer Entladungen auf Sauerstoff und andere Gase;*

von Thomas Andrews und Peter G. Tait,
Professoren in Belfast.

(Vom Hrn. Verf. übersandt aus den *Phil. Tr. f.* 1860.)

§. 1.

Die molecularen Veränderungen, welche der elektrische Strom oder die elektrische Entladung beim Durchgange durch zusammengesetzte Körper in diesen hervorbringt, liefern mit die interessantesten Beispiele von der Wirkung einer Zersetzungskraft, die in neuerer Zeit entdeckt worden sind. Die Entladung der Leidner Flasche durch dünne Drähte oder dünne Metallblättchen erwies längst das Wärmevermögen

des Stroms und die interessanten Versuche der Holländischen Chemiker zeigten späterhin, dafs die zerreifsende Entladung zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen vermag. Die grofse Erfindung der Volta'schen Säule führte nachgehends, indem sie eine reichliche Menge Elektricität von mäfsiger Spannung lieferte, zu der wichtigen Entdeckung der polaren Zersetzung des Wassers und anderer zusammengesetzten Körper. Bei den Gasen war seit den Zeiten Priestley's und Cavendish's bekannt, dafs die Funken-Entladung scheinbar antagonistische Eigenschaften besitzt, in einigen Fällen Zersetzung, in anderen Verbindung bewirkt. Endlich hat Schönbein in unseren Tagen die schöne Entdeckung gemacht, dafs eine neue, durch Wirksamkeit ihrer Eigenschaften wie durch Leichtigkeit ihrer Zersetzung gleich merkwürdige Substanz (*Ozon*) gebildet wird durch die Wirkung des Funkens auf reines Sauerstoffgas, bei der Elektrolyse des Wassers, und in gewissen Fällen von langsamer Zersetzung.

Unser Zweck bei gegenwärtiger Mittheilung ist die schon durch Einen von uns angefangene Untersuchung der Eigenschaften des Ozons fortzusetzen [1]), indem wir es unter mannigfaltigen Umständen einer Reihe sorgfältiger volumetrischer Versuche unterwarfen. Wir hofften auf diese Weise einiges Licht auf die Beziehungen dieses sonderbaren Körpers zum Sauerstoff zu werfen, durch die Bestimmung, ob eine und welche Volumveränderung bei seiner Bildung stattfinde. Unsere Erwartungen in dieser Hinsicht sind nicht getäuscht worden. Wir haben festgestellt, dafs wenn Sauerstoff sich in Ozon verwandelt, eine grofse Verdichtung stattfindet, eine so grofse in der That, dafs sie fast unverträglich ist mit der Existenz des Ozons als eine allotropische Form des Sauerstoffs im gasigen Zustand. Diese Untersuchung erstreckte sich natürlich bis zu der Frage, welche Producte durch elektrische Entladungen auf andere, einfache wie zusammengesetzte Gase erzeugt werden, und obwohl wir in diese Seite der Untersuchung wegen ihrer

1) *Phil. Transact.* 1856 *pt. I.*

grofsen Ausdehnung bisjetzt nur theilweise eingeben konnten, so wurden doch schon Resultate von beträchtlichem Interesse erlangt, die in der gegenwärtigen Mittheilung angegeben werden sollen.

Bevor wir weiter gehen, müssen wir die Aufmerksamkeit auf die Verschiedenheit der Wirkung lenken, welche, wie wir gefunden, in vielen Fällen zwischen dem Funken oder der Funken-Entladung und dem Glimmen oder der stillen Entladung stattfindet. Unter den ersteren Ausdrücken verstehen wir in diesem Aufsatz eine Reihe glänzender Funken zwischen zwei feinen Platindrähten, die, gewöhnlich 20 Millim. (0,8 Zoll engl.) auseinander, hermetisch in die, das zu untersuchende Gas enthaltende Röhre eingeschmelzt sind. Diese Form der Entladung wurde erhalten, indem man das freie Ende des einen Platindrahts mit einem isolirten Ständer verband, der eine Messingkugel trug, die in geringe Entfernung vom Conductor einer sehr kräftigen Elektrisirmaschine gebracht wurde; während das freie Ende des anderen Drahts mit dem Boden verbunden war. Die stille Entladung zeigte keinen sichtbaren Charakter, aufser einem schwachen, bei Tageslicht nicht sichtbaren Glimmen an jeder der Metallspitzen; und sie wurde erhalten, indem man den ersten Platindraht, nicht mit dem Isolator, sondern direct mit dem Conductor verband. Um die Beimischung des »Büschels« zu der stillen Entladung zu vermeiden, war es nöthig, eine feste Verbindung sowohl mit dem Conductor als mit dem Erd-Draht herzustellen; in einigen Fällen, wo ein voller Effect erforderlich war, mufste man die Maschine sehr langsam drehen.

Die angewandte Elektrisirmaschine, eine kleine Scheibenmaschine (von 18 Zoll Durchmesser), war, einem offenen Feuer gegenüber, auf dem Boden des Zimmers festgeschraubt. Die Axe der Scheibe trug auf einer Verlängerung ein Rad von 6 Zoll Durchmesser, verbunden durch einen Gurt mit einem eisernen Rade von 40 Zoll Durchmesser, welches in einem, ebenfalls auf dem Boden befestigten Rahmen drehbar war. Durch diese Vorrichtung konnte die Maschine

leicht 350 Mal in der Minute umgedreht werden. Um bei dieser raschen Drehung einen regelmäfsigen und kräftigen Strom von Elektricität zu erhalten, zeigte es sich nöthig, aufser den gewöhnlichen Kissen, noch einen mit Amalgam überzogenen Reiber mit der Hand gegen die Scheibe zu drücken. Wenn die Maschine ordentlich arbeitete gab sie über 600 Funken in der Minute und erzeugte bei der Wasserzersetzung in derselben Zeit 0,0002 Kubik-Centimeter Knallgas [1]).

Die gewöhnlichen Formen des eudiometrischen Apparats erwiesen sich als ganz untauglich zu dieser Untersuchung. Es schlug fehl, mittelst ihrer zu entdecken, ob bei Entstehung von Ozon aus Sauerstoff überhaupt eine Volumveränderung stattfinde. Zur Erhöhung der Schwierigkeit konnten die Versuche nicht bei Gegenwart von Quecksilber oder Wasser angestellt werden, da das erstere sogleich vom Ozon angegriffen wird und das letztere nicht nur dieses rasch zersetzt, sondern auch durch den Wasserdampf eine Störung einführt, die insgemein den ganzen zu messenden Effect übertrifft. Bei dem Apparat, der sogleich beschrieben wird, sind diese Schwierigkeiten beseitigt, und sehr kleine Volumveränderungen können mit Sicherheit bestimmt werden.

In Fig. 9 und 10 Taf. III ist das Gefäfs, welches den Sauerstoff enthielt, in verschiedenen Gestalten abgebildet. Es besteht aus einer Röhre *ab*, die zwei, an den gegenüberstehenden Seiten eingeschmelzte Platindrähte enthält, und in einem Haarröhrchen *cde* von der abgebildeten Gestalt endet. Die Flüssigkeit in den Schenkeln *d*, *e* ist Schwefelsäurehydrat ($HO.SO_3$), und durch die Niveau-Veränderungen dieser Flüssigkeit werden die Volumveränderungen des Gases in *abc* bestimmt. Um für die Veränderungen des Drucks und der Temperatur während der Zwischenzeit zweier Beobachtungen die erforderlichen Berichtigungen zu machen, wurde ein mit trockner Luft gefülltes Gefäfs von derselben Gröfse und Gestalt wie das zum Versuch angewandte neben diesem benutzt. Die Behälter bei-

1) *Report of the British Assoc. f.* 1855. *Transact. of Sect. p.* 46.

der Gefäfse wurden in ein grofses Calorimeter getaucht, wie Fig. 11, Taf. III zeigt. Das erste dieser Gefäfse nannten wir gewöhnlich: *Hauptgefäfs*, und das andere: *Hülfsgefäfs*. Um jeden geringen Unterschied in der Gröfse dieser Gefäfse oder in dem Durchmesser der Haarröhrchen zu berichtigen, wurden beide bei verschiedenen Temperaturen abgelesen, und dadurch ein Coëfficient ermittelt, mittelst dessen die Angaben beider Gefäfse späterhin genau verglichen werden konnten. Waren die Behälter grofs, so waren die zu machenden Berichtigungen häufig kleiner als die Beobachtungsfehler.

Die ungemeine Empfindlichkeit dieses Apparats wird aus folgenden Betrachtungen hervorgehen. Bei einem Gefäfse mit grofsem Behälter (Fig. 9) werden die Volumveränderungen des darin enthaltenen Gases, sobald die Temperatur constant bleibt, nahe proportional seyn den Druckveränderungen, welche ein mit Schwefelsäure gefülltes Barometer anzeigt. Da die Höhe eines solchen Barometers, beim mittleren Druck der Atmosphäre, ungefähr 5500 Millim. betragen würde, so würde ein Niveau-Unterschied von 1 Mllm. bei der Schwefelsäure in der Heberröhre *de* (Fig. 9) einer Veränderung von etwa $\frac{1}{5000}$ des ganzen Gasvolums entsprechen; da es aber leicht war, 0,5 und selbst 0,25 Mllm. abzulesen, so setzte uns der Apparat bei dieser Form in Stand eine Volumveränderung zu schätzen, die nicht die Hälfte und selbst nicht ein Viertel jener Gröfse überstieg. Bei einem kleineren Behälter (Fig. 10) waren freilich die Angaben des Apparats nicht ganz so empfindlich, und es war immer eine Reihe vergleichender Ablesungen am Hülfsgefäfs erforderlich; allein auch hier konnte eine Volumveränderung, die nicht $\frac{1}{5000}$ des Ganzen überstieg, mit Sicherheit bestimmt werden.

Die absolute Veränderung des Gasvolums, die einem gegebenen Unterschiede im Niveau der Schwefelsäure in der Heberröhre entsprach (berichtigt zunächst mittelst des Hülfsgefäfses) wurde auf zweierlei Art bestimmt, erstlich durch Beobachten der Niveauveränderung, welche durch

Erhöhung oder Senkung der Temperatur des Wassers im Calorimeter um eine kleine Zahl von Graden entstand, und zweitens durch genaue Bestimmung der Capacität des Behälters und des Haarröhrchens am Ende jedes Versuchs.

Die eben beschriebene Form des Apparats kann nur angewandt werden, wenn die gesammte Veränderung des Gasvolums im Laufe des Versuchs nicht mehr als ein Zehntel des Ganzen beträgt. Wenn gröfsere Volumveränderungen vorkommen, mufs das freie Ende der Heberröhre hermetisch versiegelt werden, damit eine gewisse Luftmenge eingeschlossen werde, aus deren späterer Volumveränderung man die des Gases im Behälter leicht berechnen könne. Diese Modification des Apparats fanden wir sehr zweckmäfsig bei den Versuchen über die Wirkung des Funkens und der stillen Entladung auf zusammengesetzte Gase.

§. 2.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Sauerstoffgas war aus geschmolzenem chlorsaurem Kali bereitet, und, um es zu reinigen und zu trocknen, durch zwei U-Röhren geleitet, deren erstere Marmorstücke, befeuchtet mit concentrirter Aetzkalilauge, und die zweite Glasstücke, befeuchtet mit Schwefelsäure enthielt. Zuweilen war die Kaliröhre fortgelassen. Um jede Spur von Stickgas zu entfernen, ward der ganze Apparat mit einer guten Luftpumpe verbunden und bis auf wenigstens einen halben Zoll Druck ausgepumpt, während das Gas sich noch aus dem geschmolzenen Chlorat entwickelte (Fig. 12 Taf. III). Wenn das Auspumpen unterbrochen ward, füllte das Gas bald den Apparat und ward durch das Quecksilber am unteren Ende der langen Proberöhre ausgetrieben. Die Operation des Auspumpens und Wiederfüllens des Apparates wurde bei jedem Versuch drei Mal vollzogen. Sobald die Verknüpfungen des Apparates recht luftdicht waren, konnte der rückständige Stickstoff nach dieser dreimaligen Auspumpung nicht mehr als $\frac{1}{2000}$ des Ganzen betragen. Dieser Grad von Genauigkeit ward freilich in der Praxis nicht verwirk-

licht, doch aber konnte der auf diese Weise dargestellte Sauerstoff nicht 0,001 seines Volums an Stickstoff enthalten. Nachdem die Verknüpfung mit der Luftpumpe bei *a* aufgehoben worden (und das Gas noch frei überzugehen fortfuhr), wurde das Ende der Röhre über einer Lampe erweicht und in einem stumpfen Winkel herabgebogen, so dafs es in die Schwefelsäure einer kleinen Schale tauchen konnte, wie Fig. 13 Taf. III zeigt. Der Gasstrom wurde nun, durch allmähliches Entfernen der Lampen von dem chlorsauren Kali, unterbrochen, und der Apparat langsam erkalten gelassen. Als die Säure eine kurze Strecke in *ac* emporgestiegen war, wurde das Gefäfs bei *b* hermetisch verschlossen, und nachdem die Säure sich bis etwa zum Punkt *c* erhoben hatte, wurde das Gefäfs entfernt und in die in Fig. 9 und 10 Taf. III abgebildete aufrechte Stellung gebracht. Zuweilen war es nöthig eine oder ein Paar Gasblasen auszutreiben, damit die Säuresäule in dem Heberrohr in der rechten Stellung wäre, wenn das Gefäfs in das Calorimeter gestellt wurde.

Vor dem Füllen der Gefäfse wurden diese immer durch siedende Salpetersäure und nachheriges Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt, dann hinterher sorgfältig getrocknet. Zu dem Erfolg mehrer der nachstehenden Versuche war diese Vorsicht unerläfslich.

Nachdem ein Hülfsgefäfs auf dieselbe Weise entweder mit Luft oder mit Sauerstoff gefüllt worden, wurden beide Gefäfse in das Calorimeter (Fig. 11 Taf. III) gestellt und in jedem der Niveau-Unterschied der Säure sorgfältig abgelesen. Bei unseren früheren Versuchen wurde hiezu insgemein ein Kathetometer angewandt, allein später fanden wir es bequemer und hinreichend genau, die Schenkel der Heberröhre mit einer in Millimeter getheilten Scale zu versehen. Wegen der Schnelligkeit, mit der auf solche Weise die Ablesungen gemacht wurden, erwiesen sich die Resultate eben so zuverlässig als die mit dem Kathetometer erhaltenen. Wenn quantitative Bestimmungen erforderlich

waren, wurden die Temperatur des Wassers im Calorimeter und der Barometerstand sorgfältig aufgezeichnet.

Nachdem die Niveaustände abgelesen worden, wurden die freien Enden der Heberröhren in beiden Gefäfsen hermetisch versiegelt. Dann wurde das Hauptgefäfs aus dem Calorimeter gehoben und mit der Elektrisirmaschine verknüpft, um der Wirkung entweder der Funken- oder der stillen Entladung ausgesetzt zu werden. Nach Beendigung dieser Operation setzte man das Gefäfs wieder in das Calorimeter, öffnete die Heberröhre und las die Niveaustände der Säure in beiden Gefäfsen abermals ab.

Um die Wirkungen der Wärme zu erforschen, stellte man den Behälter des Gefäfses in eine Art Luftbad, gebildet durch Aufhängen eines langen Kupfercylinders über einem Leslie'schen Gasbrenner, wobei die Heberröhre ausseits des Cylinders war, Fig. 14 Taf. III. Auf diese Weise erhielt man leicht eine Temperatur von 300° C., welche hinreichte, in kurzer Zeit alle Ozon-Reactionen zu zerstören. Diese Temperatur liefs sich ohne Schwierigkeit ermitteln, indem man den Betrag der Compression der Luft in dem äufseren Schenkel der Heberröhre beobachtete. Mit einer kleinen Abänderung liefse sich unser Apparat in der That als Thermometer anwenden für alle Temperaturen unterhalb der, bei welcher das Glas zu erweichen beginnt.

Wahrscheinlich wird es das Verständnifs erleichtern, wenn wir zuvörderst einige der allgemeinen Resultate unserer Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf reinen Sauerstoff angeben.

I. *Wenn die stille Entladung durch reinen und trocknen Sauerstoff geht, findet eine Zusammenziehung statt. Diese Zusammenziehung schreitet zuerst rasch, später aber langsamer vor, bis sie eine gewisse Gränze erreicht, welche bei einem unserer Versuche ein Zwölftel des ursprünglichen Gasvolums betrug.*

II. *Wenn einige elektrische Funken durch das Gas in diesem zusammengezogenen Zustand durchgeleitet werden,*

so dehnt es sich aus bis es etwa drei Viertel der Zusammenziehung wiedererlangt; allein wie lange auch die Funken durchgehen, kommt doch das Gas niemals auf sein ursprüngliches Volum zurück.

III. *Wenn elektrische Funken durch reinen und trocknen Sauerstoff gehen, zieht er sich zusammen, doch in viel geringerem Maafse als wenn die stille Entladung auf ihn einwirkt. In der That wird der Sauerstoff auf dasselbe Volum gebracht, wie wenn Funken durch ihn geleitet werden, nachdem er zuvor durch die stille Entladung zusammengezogen ist.*

IV. *Wenn Sauerstoff, der durch die stille Entladung oder durch Funken zusammengezogen worden, auf kurze Zeit der Temperatur* 270° *C. ausgesetzt wird, so nimmt er sein ursprüngliches Volum wieder an, und nach Oeffnung des Gefäfses, findet man die Ozon-Reactionen verschwunden.*

Die folgenden Versuche, genommen aus einer grofsen Zahl, die ähnliche Resultate gaben, werden zur Erläuterung der obigen Sätze dienen.

α. In ein Gefäfs, dessen Behälter 5 Cubikcentim. faſste, wurden 10 Minuten lang elektrische Funken geleitet; die Zusammenziehung, gemessen durch die Niveau-Veränderung der Schwefelsäure in der Heberröhre, betrug 5,9 Millim. Durch Erhitzung des Gefäfses bis 300° C. wurden die Niveaus bis auf 0,1 Millim. auf ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt.

Mit der stillen Entladung wurde in demselben Gefäfs innerhalb 10 Minuten eine Zusammenziehung von 39,5 Millim. erhalten (entsprechend etwa einem Dreifsigstel des Gasvolums). Wärme stellte von dieser Zusammenziehung 38,7 Millim. wieder her. Der geringe Unterschied von 0,8 Millim. ist wahrscheinlich aus einer Verbiegung des Instruments durch die Wärme entsprungen.

Ferner gab die stille Entladung innerhalb 10 Minuten eine Zusammenziehung von 37,6 Millim., von welchen Funken, die darauf 7 Minuten lang durchgeleitet wurden, 29,7 Millim. zerstörten, also 7,9 Millim. unzerstört hinterliefsen.

β. In einem anderen Gefäfse, dessen Behälter 0,8 Cubikcentim. faſste, gaben Funken innerhalb 15 Minuten eine Zusammenziehung von 4 Millim. Eine nochmalige Funken-Durchleitung von 15 Minuten vergröfserte die Zusammenziehung nicht.

Nun wurde eine stille Entladung 15 Minuten lang durchgeleitet; die Zusammenziehung stieg auf 20 Millim. Nach nochmaligen 15 Minuten betrug die ganze Zusammenziehung 31 Millim. Vier starke Funken reducirten diese auf 22,5 Millim., sechs oder sieben fernere auf 16 Millim., noch sieben auf 11 Millim., und nun 10 Minuten lang Funken durchgeleitet, lieſsen 4 Millim. permanente Zusammenziehung zurück.

γ. In einem dritten Gefäfse, von ungefähr derselben Capacität wie das letzte, gaben Funken eine endliche Contraction von 7,5 Millim., während die ruhige Entladung, bis zu ihrer Gränze getrieben, die Zusammenziehung auf 90 Millim. erhöhte, entsprechend etwa einem Zwölftel des ganzen Gasvolums. Diese Zusammenziehung ward durch Hitze fast ganz zerstört.

Ehe wir diesen Theil des Gegenstandes verlassen, müssen wir erwähnen, daſs wenn man eine volle Zusammenziehung mittelst der stillen Entladung erhalten hat, man sie sehr langsam von Tag zu Tag abnehmen findet. Wir haben nicht ermittelt, ob, nach Ablauf einer sehr langen Zeit das ursprüngliche Gasvolum wiederhergestellt werde. Bei 100° C. nimmt die Zusammenziehung viel rascher ab als bei gewöhnlichen Temperaturen. Daraus geht hervor, daſs der durch die elektrische Entladung erzeugte Zustand, selbst bei gewöhnlichen Temperaturen, nicht permanent ist, und daſs er instabiler wird, so wie die Temperatur steigt, bis er endlich bei 270° C. rasch zerstört wird.

§. 3.

Wir schritten nun dazu, die volumetrischen Aenderungen zu untersuchen, welche der durch elektrische Entladungen zusammengezogene Sauerstoff erleidet, wenn er mit andern Körpern in Berührung gebracht wird.

Der erste Körper, den wir untersuchten, war *Quecksilber*, dessen physikalische Aenderungen durch das Ozon bekanntlich sehr merkwürdig sind. Wenn ein dieses Metall enthaltendes Gläschen (*capsule*) in einer Röhre mit Sauerstoffgas, durch welches die stille Entladung geleitet ist, zerbrochen wird, so verliert das Quecksilber sogleich seine Beweglichkeit, und überzieht, sanft geschüttelt, das Innere der Röhre mit einem glänzenden Spiegel. So wie die Wirkung fortfährt, bricht die Spiegelfläche auf, und der Ueberzug verwandelt sich in eine schwärzliche halbpulverförmige Substanz. Wenn die Röhre nicht sehr heftig geschüttelt wird, werden die Ozon-Reactionen nicht eher gänzlich zerstört, als bis das Quecksilber einige Stunden lang mit dem Gase in Berührung gewesen ist.

Um die volumetrischen Veränderungen zu bestimmen, wurde ein dünnwandiges Gläschen, gefüllt mit Quecksilber und hermetisch verschlossen, in ein Gefäfs mit grofsem Behälter von der gewöhnlichen Form gebracht (Fig. 9 Taf. III) und letzteres hierauf mit trocknem Sauerstoff gefüllt. Nachdem die Niveaustände abgelesen worden, wurde die stille Entladung durchgeleitet, bis eine beträchtliche Zusammenziehung erlangt war. Die Berichtigungen für Aenderungen der Temperatur und des Drucks wurden, wie in anderen Fällen, durch ein Hülfsgefäfs erhalten. Nachdem das freie Ende der Heberröhre zugeschmelzt worden, wurde das Hauptgefäfs aus dem Calorimeter gehoben und das Gläschen durch einen plötzlichen Ruck zerbrochen. Das Zerbrechen des Gläschens wurde bei diesen und anderen Versuchen dadurch sehr erleichtert, dafs man ein Stückchen dicker Glasröhre *k* in das Gefäfs brachte, welches dann beim Schütteln des Gefäfses auf das Gläschen fiel.

Das Ozon als eine allotropische Form des Sauerstoffs im Gaszustand betrachtend, erwarteten wir, dafs, wenn dasselbe mit Quecksilber in Berührung kommt, eine Zusammenziehung stattfinden würde, gleich dem Volum des mit dem Metall in Verbindung getretenen Ozons. Diese Erwar-

tung wurde aber nicht verwirklicht. Nach der Zerbrechung des Gläschens wurde das Gefäfs sogleich wieder in das Calorimeter gebracht und die Niveaustände abgelesen. Nicht die geringste Volumverringerung ward bei irgend einem der vielen Versuche beobachtet; im Gegentheil zeigte sich gewöhnlich eine Vergröfserung, entsprechend einer Niveauveränderung von 1 Millim. Als man die Gefäfse im Calorimeter verweilen liefs und die Stellung der Säure in den Heberröhren von Zeit zu Zeit ablas, fand sich, dafs das Gas sich fortwährend, aber langsam, einige Stunden lang ausdehnte, bis zwei Drittel bis fünf Sechstel der durch die Entladung erzeugten Zusammenziehung wieder erlangt waren. Wurde das Gefäfs zu irgend einer Zeit während dieser Ausdehnung geöffnet, so zeigten sich stets die Ozon-Reactionen; allein wenn die Ausdehnung zu Ende war, hatten auch die Ozon-Reactionen aufgehört.

Wenn man das Quecksilber, statt ruhig auf das Gas einwirken zu lassen, nach dem Zerbrechen des Gläschens heftig schüttelte, so ward ein viel kleinerer Theil der Zusammensetzung ersetzt, in einigen Fällen nicht mehr als ein Sechstel.

Metallisches *Silber*, in Form sowohl von Blättchen als Feilicht, gab ähnliche Resultate. Die Oberfläche des Silbers wurde stellenweise geschwärzt, etwa drei Viertel der ursprünglichen Zusammenziehung hergestellt, und die ganze Operation viel schneller beendigt.

Da die obigen Reactionen offenbar verwickelt waren, indem das Quecksilber und das Silber sich mit dem Gase verbanden, während die gebildeten Verbindungen eine katalytische Wirkung auszuüben schienen, so bemühten wir uns, einen elementaren Körper zu finden, welcher die Ozon-Reactionen augenblicklich zerstören, und zugleich ohne Wirkung auf trocknen Sauerstoff seyn würde. Nach einigen Versuchen fanden wir, dafs das *Iod* die erforderlichen Eigenschaften besitzt. Wir überzeugten uns zunächst, dafs sein Dampf, obwohl sichtbar, bei gewöhnlichen Temperaturen keine merkliche Spannung besitzt. Wenn ein Gläs-

chen, welches reines und trocknes Iod enthielt, in einem mit Sauerstoff gefüllten Gefäfs von der gewöhnlichen Form zerbrochen ward, änderten sich die Niveaustände der Säure in der Röhre nicht. Auch ist die Verwandtschaft des Iods zum Sauerstoff so gering, dafs, als man, um einen beträchtlichen Theil des Iods zu verflüchtigen, den Behälter erhitzte und darauf erkalten liefs, das Volum des Gases keine Veränderung erlitt. Andererseits, wenn Ozon vorhanden ist, wird das Iod sogleich angegriffen; es wird eine graulich gelbe Verbindung gebildet und alle Ozon-Reactionen sind augenblicklich zerstört.

Der vorhin beschriebene Versuch mit Quecksilber wurde nun statt dessen mit Iod wiederholt. Beim Zerbrechen des Gläschens änderten sich die Niveaustände der Säure kaum 1 Millim., obgleich die ursprüngliche Zusammenziehung 50 Millim. betrug. Es folgte darauf keine Ausdehnung und beim Oeffnen des Gefäfses zeigten sich die Ozon-Reactionen ganz verschwunden.

Bei der allotropischen Hypothese führen diese Versuche und besonders der letzte zu dem Schlufs, dafs das Ozon eine wenigstens funfzig Mal gröfsere Dichte als der Sauerstoff haben mufs. Dieser Schlufs ist in der That aus den eben beschriebenen Versuchen unvermeidlich, sobald nicht angenommen wird, dafs in demselben Moment, da ein Theil des Ozons sich mit dem Iod verbindet, ein anderer wiederum in Sauerstoff verwandelt werde, und diese Antheile in solcher Beziehung stehen, dafs die von dem einen bewirkte Ausdehnung genau der aus dem anderen entspringenden Zusammenziehung gleich sey. Eine solche Voraussetzung ist jedoch nicht für wahrscheinlich zu halten.

§. 4.

Um diese merkwürdige Eigenschaft des Ozons einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, wurden zwei neue Reihen von Versuchen gemacht, die nun beschrieben werden sollen.

Bei der ersten Reihe wurden ein Haupt- und ein Hülfs-

gefäfs mit grofsen Behältern mit reinem und trocknem Sauerstoff gefüllt, nachdem zuvor in jedes ein mit derselben Iodkalium-Lösung gefülltes und hermetisch verschlossenes Gläschen gebracht worden war. Durch das Hauptgefäfs wurden stille Entladungen geleitet bis eine beträchtliche Zusammenziehung bewirkt war, die in verschiedenen Versuchen von 40 bis 80 Millim. ging. Nachdem die Niveaustände der Säure in den Heberröhren beider Gefäfse, während sie im Calorimeter hingen, sorgfältig abgelesen worden, wurden die Enden der Röhren geschmelzt und die Gläschen durch Schütteln beider Gefäfse zerbrochen. In dem Hauptgefäfs färbte sich die Iodkalium-Lösung durch ausgeschiedenes Iod augenblicklich dunkelbraun, während die im Hülfsgefäfs unverändert blieb. Als die Gefäfse wieder in das Calorimeter gebracht und die Enden der Heberröhren geöffnet wurden, zeigte die Veränderung der Niveaustände eine bedeutende Ausdehnung in beiden an. In dem Hülfsgefäfs rührte diese Ausdehnung allein von der Spannung des Dampfs der Iodkalium-Lösung her; in dem Hauptgefäfs dagegen mufste die Ausdehnung, wegen der Absorption des Ozons, geringer seyn, wenn das Volum dieses Körpers mefsbar wäre.

In der folgenden Tafel, welche die Resultate von fünf, auf diese Weise sehr sorgfältig angestellten Versuchen enthält, giebt die erste Columne den Betrag der im Hauptgefäfs durch die stille Entladung vor dem Zerbrechen der Gläschen bewirkten Zusammenziehung; die zweite die Temperatur; die dritte und vierte die respective Ausdehnung im Haupt- und im Hülfsgefäfs, und die fünfte die Unterschiede der Zahlen in der dritten und vierten Columne:

	mm		mm	mm	mm
I.	81,5	11°,0 C.	68,5	70,0	— 1,5
II.	62,2	13 ,5	79,5	80,0	— 0,5
III.	72,2	8 ,7	50,7	52,0	— 1,3
IV.	63,5	12 ,2	71,5	73,0	— 1,5
V.	45,5	16 ,2	87,0	89,2	— 2,2

Die zu diesen Versuchen angewandten Gefäfse fafsten etwa 30 Cubikcent., und durch sorgfältige vergleichende Beobachtungen wurde gefunden, dafs Haupt- und Hülfsgefäfs bei jedem Versuch genau zusammen arbeiteten. Die Iodkalium-Lösung wurde bei verschiedenen Versuchen eigends von ungleicher Stärke angewandt. In I. enthielt sie $\frac{1}{400}$ Iodkalium, in II. $\frac{1}{200}$, in III. $\frac{1}{30}$, und in IV und V. $\frac{1}{9}$. In den beiden letzten war die Lösung schwach angesäuert durch Chlorwasserstoffsäure, in den übrigen war sie neutral. Jedes Gläschen enthielt etwa 0,7 Grm. dieser Lösungen.

Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser Versuche, die mit so sehr verschiedenen Iodkalium-Lösungen angestellt sind, ist sehr merkwürdig. Wir müssen auch bemerken, dafs directe, mit grofser Sorgfalt ausgeführte Versuche zeigten, dafs das im Hauptgefäfs durch das Ozon ausgeschiedene Iod die Spannung des Dampfes der Lösung nicht afficirte.

Nach dem Mittel aus obigen Zahlen mufs die Dichtigkeit des Ozons, verglichen mit der des Sauerstoffs, gemäfs der allotropischen Hypothese, ungefähr durch die Zahl 60 ausgedrückt werden; mit anderen Worten: das Ozon, ein Gas, mufs etwa sechs Mal leichter als das Lithiummetall seyn. Wenn die kleinen Unterschiede in der fünften Columne ganz oder theilweis von zufälligen Ursachen herrühren, was bei weitem nicht unwahrscheinlich ist, so mufs, nach derselben Hypothese, eine noch höhere Zahl für die Dichtigkeit des Ozons angenommen werden.

Bei der letzten Reihe von Versuchen wurde der Betrag des aus der Iodkalium-Lösung abgeschiedenen Iods durch Analyse bestimmt, und das daraus hergeleitete Gewicht des Sauerstoffs verglichen mit dem, welches sich aus der bei Bildung des Ozons stattgefundenen volumetrischen Veränderung berechnen liefs.

Wir werden diese Versuche etwas ausführlich beschreiben, besonders da die benutzten Methoden anwendbar seyn können auf andere Gasanalysen, wo kleine Veränderungen bei einem gegebenen Gasvolum zu bestimmen sind.

Ehe das Hauptgefäfs mit Sauerstoff gefüllt wurde, war ein verschlossenes Gläschen mit Iodkalium-Lösung in dasselbe gebracht worden, während das Hülfsgefäfs nur trocknes Sauerstoffgas enthielt. Durch das erstere wurde die stille Entladung geleitet und die Zusammenziehung sorgfältig beobachtet. Dann wurde das Gläschen im Hauptgefäfs zerbrochen und die Lösung einige Sekunden geschüttelt. Nächstdem wurde die Heberröhre abgeschnitten und die Flüssigkeit sorgfältig ausgewaschen und analysirt mit einer schwachen Lösung von schwefliger Säure, deren Concentration unmittelbar vorher bestimmt worden war, indem man beobachtete, wie viel von derselben zur Entfärbung einer Lösung von bekanntem Iodgehalt erforderlich war.

Bei einigen der Versuche war die Iodkalium-Lösung etwas angesäuert, bei anderen neutral. Im letzteren Fall wurde sie vor ihrer Analyse angesäuert. Die Resultate waren dieselben, die Lösung mochte im neutralen oder sauren Zustande genommen seyn. Denn, obwohl Sauerstoffgas auf eine saure Lösung von Iodkalium einwirkt, so erfordert doch die Einwirkung Zeit, und hier dauerte die Berührung nur einige Sekunden [1]).

Die Formeln, nach welchen wir die Resultate der Versuche berechneten, lassen sich folgendermafsen herleiten.

Seyen f, g (Fig. 9 Taf. III) das mittlere Niveau der Säure in den Schenkeln der Heberröhre, d, e die Niveaustände zu irgend einer Zeit; t die Temperatur, und H der Barometerstand berichtigt wegen der Temperatur. Sey auch $ge = fd = x$ und H die Länge einer der Heberröhre ähn-

1) Auf diesem Grunde hat Baumert gegen die Versuche in einer früheren Mittheilung, die Einer von uns der K. Gesellschaft gemacht, Einwürfe erhoben. Wir fanden, dafs unter den Umständen der Anstellung unserer Versuche etwa ein Zwanzigstel des Effects von dieser Ursache herrührte. Allein da der auf eine Iodkalium-Lösung einwirkende Sauerstoff sein Aequivalent an Iod in Freiheit setzt, so konnte die Gleichheit der in jenem Aufsatz gegebenen Zahlen nicht durch diese Wirkung gestört werden. Seit der Zeit haben wir durch neue Versuche vollends die Angabe bestätigt, dafs bei der Zerstörung des elektrolytischen Ozons durch Wärme kein Wasser gebildet wird.

lichen Röhre, deren Capacität gleich ist der des Behälters und der Heberröhre bis *f*. Sey *a* der Stand eines Barometers, welches die Flüssigkeit der Heberröhre enthält, *p* der Druck des Gases im Gefäfs und *V* das Volum des Gases, reducirt auf 0° C. und 760 Millim.

Dann ist offenbar

$$p = V\frac{1+\alpha t}{H+x}$$

Allein

$$p = \Pi\left(1+\frac{2x}{a}\right)$$

also ist

$$\frac{V(1+\alpha t)}{\Pi(H+x)\left(1+\frac{2x}{a}\right)}$$

eine constante Gröfse. Nimmt man das logarithmische Differential, so hat man

$$0 = \frac{\delta V}{V}+\frac{\alpha\delta t}{1+\alpha t}-\frac{\delta\Pi}{\Pi}-\frac{\delta x}{H+x}-\frac{\frac{2\delta x}{a}-\frac{2x\delta a}{a^2}}{1+\frac{2x}{a}}.$$

Nun ist $\frac{\delta a}{a}=\frac{\delta\Pi}{\Pi}$ multiplicirt durch $\frac{x}{a}$ eine Gröfse, die selten $\frac{1}{2000}$ übersteigt. Bis zu diesem Approximationsgrad ist dann wenigstens:

$$\frac{\delta V}{V}+\frac{\alpha\delta t}{1+\alpha t}-\frac{\delta\Pi}{\Pi}=\delta x\left(\frac{2}{a}+\frac{1}{H}\right) \quad . \quad . \quad (1).$$

Bezeichnen V', H', x' für das Hülfsgefäfs die entsprechenden Gröfsen, wie V, H, x für das Hauptgefäfs, so haben wir, da $\delta V'=0$

$$\frac{\alpha\delta t}{1+\alpha t}-\frac{\delta\Pi}{\Pi}=\delta x'\left(\frac{2}{a}+\frac{1}{H'}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Ist $H'=H$, d. h. sind Haupt- und Hülfsgefäfs von ähnlichen Dimensionen, so haben wir aus (1) und (2) sogleich

$$\frac{\delta V}{V}=(\delta x-\delta x')\left(\frac{2}{a}+\frac{1}{H}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Wenn die Gefäfse nicht ähnlich sind, sey

$$\delta x'\left(\frac{2}{a}+\frac{1}{H'}\right)=\delta x''\left(\frac{2}{a}+\frac{1}{H}\right)$$

Dann haben wir, statt (3),

$$\frac{\delta V}{V} = (\delta x - \delta x')\left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H}\right) \ldots \quad (4).$$

Die Formeln (3) und (4) geben die Aenderungen des Gasvolums, hergeleitet aus der beobachteten Veränderung der Niveaustände im Heberrohr.

Zur Schätzung der Gasportion ($\delta' V$), die als Ozon von der Iodkaliumlösung aufgenommen wird, sey C die Capacität des Hauptgefäfses bis f, in Litern, s die Anzahl der Maafse schwefliger Säure, die zur Entfärbung der aus dem Gefäfse gewaschenen Lösung erfordert wird, S die Anzahl der zur Entfärbung von I Grm. Iod erforderlichen Anzahl; dann haben wir offenbar als hinreichende Annäherung

$$\frac{\delta' V}{V} = \frac{\frac{Is}{15{,}8\,S}}{\frac{1{,}4367\,Cp}{(1+\alpha t)760}}.$$

Nehmen wir an, Ozon sey allotropischer Sauerstoff mit der relativen Dichtigkeit $e : 1$, so ziehen sich $\delta' V$ Sauerstoff bei Verwandlung in Ozon zu $\frac{\delta' V}{e}$ zusammen. Folglich ist nach dieser Hypothese

$$\frac{\delta' V}{\delta V} = \frac{e}{e-1}.$$

Um diese Methode zu prüfen, wurden zwei ähnliche Gefäfse mit reinem Sauerstoff gefüllt, von denen das eine ein mit neutraler Iodkalium-Lösung gefülltes Gläschen, und das andere ein mit gesäuerter und genau ebenso concentrirter Lösung desselben Salzes gefülltes Gläschen enthielt. Die neutrale Lösung war auch in die Heberröhren beider Gefäfse gebracht. Nach Zerbrechung der Gläschen wurden die Niveaustände abgelesen und die Gefäfse auf einige Tage bei Seite gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit fand sich, dafs in demjenigen Hauptgefäfs, welches die saure Lösung enthielt, ein Theil des Sauerstoffgases absorbirt worden, während in dem anderen keine Veränderung eingetreten war. Man las die Niveaustände wiederum ab und analysirte die Lösung im Hauptgefäfs.

Das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs, berechnet nach den vorhergehenden Formeln aus der volumetrischen Veränderung, betrug 0,0002188 Grm., während das aus der Analyse abgeleitete Gewicht 0,0002181 Grm. war. Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen zeigt, dafs die Methode einer bedeutenden Genauigkeit fähig ist.

Folgende Tafel enthält die Resultate von sechs, auf beschriebene Weise gemachter Versuche. Haupt- und Hülfsgefäfs waren sorgfältig von ähnlichen Dimensionen construirt und zeigten sich bei Prüfung als genau zusammen arbeitend, so dafs die Formel (3) direct anwendbar war.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$2x'$	31mm,5	— 3mm,0	— 18mm,5	— 48mm,5	51mm,0	39mm,0
$2(x'+\delta x')$	31,0	18	— 2,25	— 6,5	— 9,75	— 8,25
$2x$	4,0	38,5	— 0,5	16,5	72,5	65,0
$2(x+\delta x)$	— 78,0	— 2,75	— 55,25	— 5,0	—39,0	—27,5
C	0,0338	0,0306	0,0288	0,0279	0,0269	0,0346
s	9,1	5,4	5,7	5,1	4,5	4,5
I	0grm,0268	0grm,0684	0grm,0442	0grm,0674	0grm,0446	0grm,0621
S	22,6	47,95	30,85	49,5	36,8	44,43
Π	777mm,0	772mm,5	763mm,0	751mm,0	747mm,2	751mm,0
t	11°,0 C.	13°,45 C.	9°,1 C.	9°,8 C.	14°,0 C.	14°,7 C.
$\frac{1}{H}$	0,000025	0,000024	0,000025	0,000026	0,000027	0,000036
$\frac{\delta' V}{\delta V}$	0,932	0,938	0,947	0,927	0,952	0,933

Beim Vergleiche dieser Versuche mit den vorhergehenden wird man bemerken, dafs sie nicht genau dasselbe Resultat geben. Ausgelegt wie sie dastehen, zeigen sie für das Ozon eine so zu sagen mehr als unendliche Dichtigkeit, in sofern die Menge des aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffs weniger beträgt als die der beobachteten Zusammenziehung entsprechende. Allein, obwohl jede Sorgfalt getroffen war, um alle Quellen von Unsicherheit zu vermeiden, ist es doch nicht unwahrscheinlich, dafs dieser Unterschied zwischen der aus der Zusammenziehung und der aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffmenge aus einem geringen Fehler einiger der Data entstanden seyn mag, be-

sonders da er einen Fehler von $\frac{1}{1000}$ des gesammten Gases einschliefsen würde.

Nimmt man aus den drei Versuchsreihen, wie sie dastehen, das Mittel, so giebt es, nach der allotropischen Hypothese, fast genau eine unendliche Dichte für das Ozon.

§. 5.

Die gewöhnliche Angabe, dafs ein gegebenes Volum von trocknem Sauerstoff ganz in Ozon verwandelt werden könne, ist irrig. Bei wiederholten Versuchen mit Röhren von verschiedener Gestalt und Gröfse fanden wir, dafs, unter den günstigsten Umständen, selbst durch die stille Entladung, nicht mehr als ein Zwölftel des Sauerstoffs in Ozon verwandelt werden kann, und durch Wirkung von Funken eine noch viel kleinere Menge. Wenn aber das Ozon so schnell entfernt wird, als es sich erzeugt, so kann die Umwandlung bis ins Unendliche getrieben werden. Hiezu wurde ein Apparat von der Form Fig. 15 Taf. III construirt. Bei *a* und *b* waren zwei feine Platindrähte in das Glas eingeschmelzt; bei *c* war eine Iodkalium-Lösung und *de* war mit Stücken von geschmelzten Chlorcalcium gefüllt, welche das Ozon frei entweichen liefsen, den Dampf der Lösung aber zurückhielten, so dafs, während die Entladung immer im reinen und trocknen Sauerstoff stattfand, das Ozon langsam absorbirt ward. Die volumetrische Veränderung wurde durch Ablesen der Schwefelsäure in der bei *g* zugeschmolzenen Heberröhre *fg* gemessen. Der Versuch wurde fortgesetzt bis fünf Zwölftel des Sauerstoffs (dessen ganzes Volum 12 Cubikcentim. betrug) absorbirt war, und doch war die Wirkung nicht beendet. Man hielt es nicht für nöthig weiter fortzufahren, da die Arbeit des Drehens der Maschine sehr grofs war. Um den eben erwähnten Effect zu erlangen, hatte die Entladung der Maschine, obwohl in bester Ordnung, 24 Stunden lang durch die Röhre geleitet werden müssen.

Wird die elektrische Entladung durch verdünnten Sauerstoff geleitet, so sind die Erscheinungen anscheinend die-

selben wie bei dem Gase unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre. Wir füllten ein Gefäfs mit Sauerstoff und pumpten es aus bis zu einem Druck von einem Zoll Quecksilber, in der Hoffnung, es möchte in diesem verdünnten Zustand eine gröfsere Menge Sauerstoff in Ozon verwandelt werden als unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre; allein diefs war nicht der Fall. Wir beabsichtigen künftig diesen Theil der Untersuchung fortzusetzen, und besonders die Wirkungen elektrischer Entladungen auf Sauerstoff in verschiedenen Zuständen von Verdünnung und Verdichtung zu untersuchen.

Ozon, erhalten durch Elektrolyse, gab fast ähnliche Resultate wie die schon beschriebenen. Da das Volum des Sauerstoffgases, aus welchen der Ozon entstand, bei der Elektrolyse nicht direct beobachtet werden kann, so wurde es indirect ermittelt, indem man drei Gefäfse in eine Reihe stellte und durch alle denselben Strom von elektrolytischem Sauerstoff leitete. Durch Erhitzen des ersten und letzten Gefäfses bis 300° C. und durch Beobachten der in jedem erzeugten Ausdehnung war es leicht, die Ausdehnung zu berechnen, welche in dem mittleren Gefäfse stattgefunden haben würde, wenn dasselbe einer ähnlichen Behandlung unterworfen worden wäre. Diese Ausdehnung wurde als gleich angenommen der Zusammenziehung, welche stattfindet, wenn Ozon mittelst elektrischer Entladungen aus Sauerstoff gebildet wird. Endlich wurde der wirkliche Betrag des Ozons in dem mittleren Gefäfs durch Einführung einer Iodkalium-Lösung bestimmt und der Betrag des ausgeschiedenen Iods durch Analyse ermittelt. Die einzelnen Versuche mit dem elektrolytischen Ozon stimmten nicht so gut mit einander als die mit den durch Entladungen dargestellten Ozon. Diefs entsprang zum Theil aus der sehr kleinen Menge des Ozons im elektrolytischen Sauerstoff, aber hauptsächlich aus der Unregelmäfsigkeit dieser Menge zu verschiedenen Zeiten, selbst wenn der Strom sehr beständig durchgeleitet wurde; diefs machte es schwierig die vom Ozon herrührende Ausdehnung im mittleren Gefäfs mit Si-

cherheit festzustellen. Unsere früheren Versuche gaben in der That ein meſsbares Volum für Ozon [1]) und als erste Approximation erhielten wir für dessen Dichtigkeit die Zahl 4. Allein als wir die Versuche vervielfältigten und alle möglichen Vorsichtsmaafsregeln zur Erlangung von Genauigkeit trafen, fanden wir, daſs der elektrolytische Ozon, wie der durch Entladung erzeugte, kein angebbares Volum besitzt.

Ozon wird unter gewöhnlichen Drucken nicht verdichtet in der Kälte, welche durch ein Gemisch von starrer Kohlensäure und Aether erzeugt wird. Ein Strom von elektrolytischem Sauerstoff, sehr langsam erst durch eine mit Schnee und Salz umgebene U-Röhre und dann durch ein in das Bad von Kohlensäure und Aether (— 76° C.) getauchtes Schlangenrohr geleitet, erlitt keine Veränderung. Die Ozon-Reactionen waren, nach diesem langen Verweilen in der niedrigen Temperatur, beim Austritt des Gases aus dem Rohr, so stark als zuvor beim Eintritt in das Bad.

§. 6.

Wasserstoff, sorgfältig bereitet durch Wirkung verdünnter, frisch ausgekochter Schwefelsäure auf Zink, und gereinigt durch Leitung durch drei U-Röhren enthaltend respective Sublimatlösung, Aetzkali und Schwefelsäure, und endlich, um auch die letzte Spur von Sauerstoff fortzunehmen, durch ein mit metallischem Kupfer gefülltes und bis zur Rothgluth erhitztes Rohr, änderte sein Volum weder durch Funken, noch durch stille Entladungen. Er scheint ein viel besserer Elektricitäts-Leiter zu seyn als der Sauerstoff.

Mit *Stickstoff*, bereitet auf gewöhnliche Weise durch Beraubung der atmosphärischen Luft ihres Sauerstoffs mittelst erhitzten Kupfers, waren die Resultate gleichfalls negativ.

Unter den zusammengesetzten Gasen wird *Kohlensäure* rasch durch Funken und langsam durch stille Entladungen zersetzt; in beiden Fällen findet eine Ausdehnung statt.

1) *Proceedings of the Roy. Soc. Vol. VIII, p.* 498 u. *Vol. IX, p.* 606.

Cyan wird, unter Ablagerung von Kohle (?) sogleich durch Funken zersetzt; allein es leistet dem Durchgange der Elektricität einen so grofsen Widerstand, dafs die Wirkung der stillen Entladungen nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Stickstoffoxydul wird durch Funken leicht angegriffen unter Bildung von Untersalpetersäure, deren charakteristische rothe Farbe deutlich sichtbar ist. Das primäre Resultat der Funkenwirkung ist eine Ausdehnung; allein läfst man das Gas stehen, so zieht es sich allmählich zusammen, in Folge der Absorption des Untersalpetersäure-Gases durch die Schwefelsäure in der Heberröhre. Es ist unmöglich den Betrag der ersten Ausdehnung zu bestimmen, da gleichzeitig eine gewisse Absorption stattfindet; allein bei einem unvollkommnen Versuch dazu war das Verhältnifs der Ausdehnung zur nachfolgenden Zusammenziehung beinahe 1 : 2. Diefs entspricht einer Verwandlung von 8 Vol. Stickstoffoxydul in 4 Vol. Untersalpetersäure-Gas und 6 Vol. Stickgas. Die stille Entladung scheint dasselbe Resultat zu geben wie der Funke; allein da die Wirkung langsamer ist, so hindert die Absorption jeden Versuch, die anfängliche Ausdehnung genau zu bestimmen.

Stickstoffoxyd bietet das interessante Beispiel eines zusammengesetzten Gases dar, welches, unter dem Einfluls von Funken oder stillen Entladungen, eine Volumsverringerung erleidet, wie der Sauerstoff. Diefs ist unabhängig von der nachfolgenden Absorption der gebildeten Untersalpetersäure. Diefs Gas ist merkwürdig durch die Leichtigkeit, mit welcher es durch beide Formen der Entladung zersetzt wird. Der Durchgang von Funken während zwei Minuten durch eine Röhre, die etwa 5 Cubikcentim. enthielt, bewirkte eine Zusammenziehung des Gases zu neun Zehnteln seines ursprünglichen Volums, und nach einiger Zeit folgte eine zweite Zusammenziehung, nicht ganz doppelt so grofs wie die erste, durch Absorption des Untersalpetersäure-Gases. Nach fortwährender Durchleitung von Funken bis die Zersetzung beendet war und nach Abwar-

tung der vollständigen Absorption des Untersalpetersäure-Gases, betrug der Rückstand etwas mehr als ein Viertel des ursprünglichen Gases. Dieser Rückstand bestand aus einer Mischung von 11 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoff. Offenbar ist das Endresultat ein wenig complicirt; allein es kann wenig Zweifel unterliegen, dafs nicht die Wirkung der Funken darin besteht 8 Vol. Stickstoffoxyd in 4 Vol. Untersalpetersäure-Gas und 2 Vol. Stickstoff zu verwandeln. Diese Zersetzung kann eine unmittelbare Wirkung der Entladung seyn, oder auch kann das Stickstoffoxyd zunächst in gleiche Volume Stickstoff und Sauerstoff zerlegt werden, und der letztere, so wie er gebildet worden, sich mit unzersetztem Stickstoffoxyd verbinden.

Kohlenoxyd giebt Resultate von grofsem Interesse, deren Erforschung uns schon eine beträchtliche Zeit beschäftigt hat, aber noch nicht vollendet ist. Die Hauptthatsachen haben wir indefs schon festgestellt, und da sie einige merkwürdige Analogien mit den beim Sauerstoff beschriebenen darbieten, so wollen wir sie hier kurz angeben, einer künftigen Mittheilung die vollständige Untersuchung vorbehaltend.

Das Kohlenoxyd war bereitet durch Erhitzen von Oxalsäure mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure, und Absorbiren der Kohlensäure mittelst einer starken Aetzkalilauge. Das aus dem Apparat entweichende Gas trübte Kalk- oder Barytwasser nicht im Mindesten und wurde durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür vollständig absorbirt.

Als man der Wirkung der stillen Entladung dieses Gas aussetzte, zog es sich stetig zusammen, und der positive Platindraht überzog sich mit einem zusammenhängenden Absatz von Bronzefarbe. Nach einiger Zeit erschien auch eine Spur, aber nur eine Spur, desselben Absatzes auf der Spitze des negativen Drahts. Wenn man, nachdem eine Zusammenziehung von 50 bis 60 Mllm. in der Heberröhre erhalten worden, ein Paar elektrische Funken durch das Gas leitete, wurde, wie beim Sauerstoff, der gröfsere Theil der

Zusammenziehung vernichtet. Hitze wirkte in gleicher Weise, stellte aber nicht ganz das ursprüngliche Gasvolum wieder her.

Bei fortwährendem Durchleiten der stillen Entladung fuhr das Gas fort sich zusammenzuziehen und der Niederschlag am positiven Pol sich zu vermehren. Einige Portionen des Niederschlags fanden sich auch zerstreut an den Seiten der Röhre, wahrscheinlich von dem Drahte aus dahin geworfen. In einigen Fällen wurde der Versuch fortgesetzt bis sich das Gas auf etwa ein Drittel seines ursprünglichen Volums zusammengezogen hatte. Um diese Zusammenziehung zu erlangen, hatte man die Maschine sechszig Stunden lang arbeiten lassen müssen. Das rückständige Gas bestand aus Kohlensäure, Sauerstoff und unzersetztem Kohlenoxyd. Ein ähnlicher Absatz wurde erhalten als die Entladung zwischen Golddrähten, statt der Platindrähte, überging. Der Absatz schien in Wasser löslich zu seyn; seine Menge war aber so geringe, dafs eine directe Analyse desselben ganz unmöglich war. Seine Zusammensetzung kann jedoch bestimmt werden, wenn man das Verhältnifs der erzeugten Volume von Kohlensäure und Sauerstoff ermittelt. Es ist uns geglückt, eine Methode zu ersinnen, durch welche diese Analyse selbst bei weniger als 0,5 Cubikcentimet. der gemischten Gase ausgeführt werden kann; allein dieser Theil der Untersuchung ist noch unvollendet.

Atmosphärische Luft ist das einzige Gasgemenge, welches wir der stillen Entladung ausgesetzt haben. Wie reiner Sauerstoff erleidet sie eine Volumsverringerung; allein die Zusammenziehung ist schneller beendigt und von geringerem Betrage als beim Sauerstoff. Wenn man, nach dem Durchgang der Entladung das Gefäfs einige Stunden stehen läfst, findet man die Zusammenziehung vergröfsert, und wenn man nun das Gasgemenge abermals der Wirkung der Entladung aussetzt, findet eine fernere Zusammenziehung statt. Andererseits zerstört Wärme nur einen Theil

der zuerst erzeugten Zusammenziehung. Alle diese Thatsachen sind leicht erklärt durch gleichzeitige Bildung von Ozon und einem der höheren Oxyde des Stickstoffs, und durch den beträchtlichen Einfluſs der letzteren, die Bildung des ersteren zu hemmen. Auf dieselbe Ursache ist es uns geglückt, einen scheinbar anomalen Zustand des Sauerstoffs zurückzuführen, welcher erzeugt wird, wenn man einige Minuten lang einen Strom starker elektrischer Funken durch jenes Gas leitet, welches eine Spur von Stickstoff enthält.

Durch diese Behandlung wird der Sauerstoff unfähig sich unter der Wirkung der stillen Entladung zusammenzuziehen und in Ozon zu verwandeln, und er erlangt nur durch Erwärmung oder durch ein mehrstündiges Stehenlassen seine gewöhnliche Beschaffenheit. Wenn der Stickstoff nicht mehr als $\frac{1}{300}$ des ganzen Volums beträgt, kann dieser Zustand nicht mehr als zwei oder drei Mal hervorgebracht werden. Anfangs vermutheten wir, es sey ein neuer (passiver) Zustand des Sauerstoffs; allein wir nehmen jetzt keinen Anstand, ihn von Gegenwart einer Spur von Untersalpetersäure-Gas, erzeugt durch die elektrischen Funken, abzuleiten.

§. 7.

Es ist vielleicht zu früh, eine positive Erklärung der eben in Bezug auf Ozon beschriebenen Thatsachen aufstellen zu wollen. Die vorstehende Untersuchung der volumetrischen Relationen hat für den Augenblick die Schwierigkeit der Bestimmung der wahren Natur dieses Körpers eher vergröfsert als verringert. Um die experimentellen Resultate zu vereinbaren mit der Ansicht, dafs Ozon eine allotropische Form des Sauerstoff sey, ist die Annahme nöthig, dafs die Dichtigkeit desselben die irgend eines bekannten Gases oder Dampfes unermefslich übertreffe, indem wir gesehen, dafs sie nach der ersten und zweiten Reihe der Versuche (§. 3 und 4) das Funfzig- bis Sechszigfache der des Sauerstoffs und nach der dritten Reihe (4) absolut unendlich ist. Selbst die früheren Resultate wür-

den es schon sechs Mal weniger dicht als das Lithiummetall machen und es eher in die Reihe der starren oder flüssigen Körper als in die der gasigen stellen. Es fragt sich dann: Kann dieser sonderbare Körper bei gewöhnlichen Temperaturen wirklich eine starre oder flüssige Substanz seyn, deren Theilchen im Zustand äufserster Zertheilung in dem Sauerstoff schweben, mit welchem es immer gemischt ist? Diese Frage wird, glauben wir, schwerlich eine bejahende Antwort zulassen. Denn nicht nur geht das Ozon, gemengt wie gewöhnlich mit Sauerstoff, durch mehre U-Röhren, die mit Schwefelsäure benäfste Bimsteinstücke enthalten, sondern es zeigt auch noch seine charakteristischen Reactionen, wenn es viele Stunden in solchen Röhren verweilt hat. Aufserdem ist in einer mit Sauerstoff gefüllten Röhre, selbst wenn ein Zwölftel des Gases in Ozon verwandelt ist, nicht der leiseste Nebel sichtbar, und es bildet sich auch nach langem Stehen kein Absatz.

Das Ozon bildet sich unter Umständen, welche die Möglichkeit ausschliefsen, es enthalte als Bestandtheil irgend ein Element aufser Sauerstoff oder die Elemente des Sauerstoffs, falls dieser Körper sich späterhin als zusammengesetzt erweisen sollte. Wie zuvor erwähnt, sind unsere Versuche verträglich mit der allotropischen Ansicht und einer gewöhnlichen, obschon gröfseren Dichte als die des Sauerstoffs, sobald wir annehmen, dafs, wenn Ozon mit Substanzen wie Iod oder Iodkalium-Lösung in Berührung kommt, ein Theil desselben unter Beibehaltung der Gasform in gewöhnlichen Sauerstoff zurückgeführt werde, während der andere in Verbindung eintritt, und dafs diese in solcher Beziehung zu einander stehen, dafs die von dem ersteren herrührende Ausdehnung genau gleich sey der aus dem letzteren entspringenden Zusammenziehung. Wir halten diese Voraussetzung jedoch durchaus nicht für wahrscheinlich und können sie auch nicht vereinbaren mit den Resultaten (§. 3), die bei Einwirkung des Quecksilbers auf Ozon erhalten werden.

Betrachten wir die Umstände, unter denen Ozon gebildet wird, so finden wir sie verschieden von denjenigen, welche in anderen Fällen allotropische Modificationen erzeugen. Solche Elemente, z. B. Phosphor oder Schwefel, werden durch Wirkung der Wärme verändert, aber nicht durch elektrische Entladungen. Freilich ist aber die Zerstörung des Ozons oder, nach der allotropischen Hypothese, die Rückverwandlung desselben in Sauerstoff, durch Aussetzung einer Temperatur von 270° C. scheinbar analog der Wirkung der Wärme, durch welche der gewöhnliche Phosphor in die rothe Varietät verwandelt wird.

Ohne die allotropische Constitution des Ozons verwerfen zu wollen (obwohl die Resultate unserer volumetrischen Versuche schwer damit zu vereinbaren sind) wird es nicht uninteressant seyn, zu erwägen, ob die schon bekannten Thatsachen eine andere Erklärung zulassen. Da das Ozon sich durch elektrische Entladungen aus reinem, trocknem Sauerstoff bildet, so mufs dieser, wenn es keine allotropische Form des Sauerstoffs ist, entweder ein mechanisches Gemeng oder eine chemische Verbindung von zwei oder mehren Gasen seyn. Es ist wohl kaum nöthig, die erstere Hypothese zu betrachten, gemäfs welcher der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustand ein mechanisches Gemenge wäre, wie die atmosphärische Luft ein solches von Stickstoff und Sauerstoff ist. Freilich ist die Zusammenziehung, welche beim Durchgange elektrischer Entladungen durch Sauerstoff stattfindet, auf den ersten Blick einer solchen Voraussetzung günstig, in sofern eine Verbindung von Gasen gewöhnlich begleitet ist von einer Verringerung oder keiner Veränderung des Volums; allein wir sind nicht im Stande gewesen, in seinen übrigen Reactionen irgend eine Thatsache zu entdecken, welche diese auch sonst unwahrscheinliche Ansicht über die Constitution des Sauerstoffgases unterstützte.

Endlich bleibt noch zu erwägen, ob nicht der Sauerstoff, bei Bildung des Ozons, eine tiefere Molecularveränderung erleide als es eine allotropische Modification ein-

schliefst, kurz, ob nicht dieses vermeintliche Element wirklich zersetzt werde. Wenn wir für den Moment unsere Aufmerksamkeit auf die Erscheinungen beschränken, welche sich beim Durchgange elektrischer Entladungen durch Sauerstoff darbieten, so werden wir finden, dafs diese anziehende Hypothese eine einfache und plausible Erklärung von ihnen allen liefert. Man wird sogleich bemerken, dafs die Umstände, unter welchen Ozon durch elektrische Entladungen aus Sauerstoff gebildet wird, genau dieselben sind, unter denen andere als zusammengesetzt bekannte Gase zersetzt werden. Der elektrische Strom ist einer von sehr hoher Intensität und deshalb sehr geeignet zur Zersetzung. Wenn er in Form der stillen Entladung durchgeleitet wird, findet eine starke Zusammenziehung des Gases statt, welche durch ein Paar elektrische Funken theilweis, und durch Wärme gänzlich zerstört wird. Beim Stickstoff und Wasserstoff werden solche Erscheinungen nicht beobachtet; das Volum dieser Gase wird von keiner Form der Entladung irgendwie afficirt.

Das Verhalten der Kohlensäure, wenn sie der Wirkung der stillen- oder der Funken-Entladung ausgesetzt wird, entspricht merkwürdig dem des Sauerstoffs. Die letztere Form der Entladung bewirkt in der Kohlensäure nur eine beschränkte Zusammenziehung und zerstört einen Theil der von der ersteren hervorgebrachten Zusammenziehung. Wenn ferner Stickstoffoxyd der Wirkung derselben Agentien ausgesetzt wird, findet sogleich eine Zusammenziehung statt, ohne Bildung irgend eines flüssigen oder starren Products, zum Beweise, dafs in gewissen Fällen von Gaszersetzungen, die resultirenden Gase ein kleineres Volumen einnehmen als das ursprüngliche Product.

Nehmen wir an, der Sauerstoff werde durch elektrische Entladung zerlegt in eine neue Verbindung (Ozon), welche die nämlichen Bestandtheile wie der Sauerstoff selbst, aber in anderem Verhältnisse, enthalte, und in einen der Bestandtheile desselben, ähnlich wie Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff, oder Salpetersäure in Untersalpeter-

säure und Stickstoff zerlegt wird, so lassen die Resultate unserer Versuche eine leichte Erklärung zu. Eine der einfachsten Annahmen, die man zu dem Ende machen kann, ist die: dafs zwei Volume Sauerstoff aus einem Volume von *U* und einem Volume von *V* bestehen, vereinigt ohne Verdichtung (*U* und *V* seyen die vorausgesetzten Bestandtheile des Sauerstoffs) und dafs ein Volum Ozon aus zwei Volumen von *U* und einem Volume von *V* bestehe, und ferner, dafs durch die Wirkung von Wärme, Iod, u. s. w. das Ozon zerlegt werde in *U* und Sauerstoff.

Das Auftreten des Ozons am positiven Pol bei der Elektrolyse des Wassers, und die Bildung desselben durch den Einfluſs eines so wirksamen Körpers wie der gewöhnliche Phosphor, scheint der Ansicht, dafs es das Resultat einer Zersetzung sey, nicht ungünstig zu seyn. Allein das gilt nicht von der Erzeugung desselben durch die Wirkung von Säuren auf solche Körper wie Bariumhyperoxyd. Sicher würde man nicht erwartet haben, unter den letzten Umständen einen Körper aus der Zersetzung hervorgehen zu sehen, und wenn auch die mit seiner Bildung verknüpften Thatsachen in diesen Fällen noch nicht mit Genauigkeit studirt worden sind, so scheint doch unzweifelhaft zu seyn, dafs wirklich Ozon gebildet wird.

Schliefslich müssen wir hinzusetzen, dafs die wenigen Versuche, welche wir zur Isolirung eines oder des anderen der vorausgesetzten Bestandtheile des Sauerstoffs unternommen haben, mifslungen sind.

Wir sind noch in Fortsetzung dieser Untersuchung begriffen und hoffen bei einer künftigen Gelegenheit der K. Gesellschaft die Resultate unserer ferneren Versuche vorzulegen.

Zusatz (1860 Juli 12). Es ist vermuthet worden, dafs ein gewisser Theil der Zusammenziehung, welche der Durchgang elektrischer Entladungen durch Sauerstoff enthaltende Röhren erzeugt, entspringen möge aus der Wirkung dieses Gases auf die Platindrähte oder auf fein zertheiltes Platin, welches, wie bei Hrn. Gassiot's Versuchen durch die Wir-

kung der Entladung fortgeschleudert worden wäre. Wir haben daher folgenden Versuch gemacht, um zu ermitteln, ob ein solcher Vorgang unter den Umständen, unter welchen wir arbeiteten, stattgefunden habe. Bevor wir den Versuch beschreiben, ist es wohl passend zu sagen, dafs beim Durchgang von Entladungen der Elektrisirmaschine keine Absonderung von metallischem Platin sichtbar ist, wie bei den Entladungen des Inductions-Apparats, eben so wenig ein anderes Zeichen eines Angriffs auf die Platindrähte. Im Gegentheil zeigen Drähte und Röhre ihr ursprüngliches Ansehen, nachdem sie häufig der abwechselnden Wirkung der Entladung und der Wärme ausgesetzt worden sind.

Ein Gefäfs von der Form Fig. 16 Taf. III wurde mit reinem und trocknem Sauerstoff gefüllt. Es weicht von den gewöhnlich angewandten Röhren nur dadurch ab, dafs das untere Ende des Behälters zu einem Haarröhrchen *ab* ausgezogen ist. Die Platindrähte waren wie gewöhnlich eingefügt, und ein Hülfsgefäfs von derselben Gröfse und Gestalt war mit trockner Luft gefüllt. Nach Bestimmung des verhältnifsmäfsigen Ganges (*range*) beider Gefäfse, wurden ihre Behälter in dem zuvor beschriebenen Apparat einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt, um sie so genau wie möglich in denselben Zustand zu bringen. Als sie erkaltet waren, wurden die Niveaustände der Säure in den Heberröhren wiederum abgelesen, und dann die stille Entladung durch das Hauptgefäfs geleitet bis an seiner Heberröhre eine Zusammenziehung von 27 Millim. erhalten war. Nun wurde das Ende der Capillarröhre des Behälters bei *a* abgeschnitten, und das Ende der Heberröhre *d*, welches die in der Figur abgebildete Gestalt besafs, in Schwefelsäure getaucht. Das offene Ende bei *a* wurde darauf verknüpft mit einem Apparat, welcher einen Strom von sorgfältig getrockneter Luft lieferte, und diesen liefs man einströmen, bis das ursprünglich in der Röhre enthaltene Ozon und Sauerstoffgas ganz durch trockne Luft verdrängt war. Klar ist, dafs durch diese Vorkehrung das Ozon entfernt ward, während Platindrähte und Innenwand der Röhre genau

in demselben Zustand blieben wie nach dem Durchgange der Entladung. Die Röhre wurde jetzt mittelst der Spitze einer feinen Löthrohrflamme bei *c* zugeschmolzen und dadurch der Strom unterbrochen, so dafs die gewöhnliche Säule von Schwefelsäure in der Heberröhre blieb. Beim Zuschmelzen derselben wurde sorgfältig darauf gesehen, dafs sich die Luft in *e* nicht erwärme. Jetzt wurden Haupt- und Hülfsgefäfs wieder in das Calorimeter gestellt und die Niveaustände abgelesen. Nachdem die Enden der Heberröhren zugeschmolzen worden, wurden die Behälter auf 300° C. gebracht. Wenn das Platin Sauerstoff zurückgehalten hätte, der sich bei 300° C. zu entwickeln vermochte, so hätte in dem Hauptgefäfs eine Ausdehnung stattfinden müssen; allein dieſs war nicht der Fall. Die Nieveauveränderung in seinem Schwefelsäure-Heber (berichtigt durch das Hülfsgefäfs) betrug nicht 0,2 Millim., ein selten bei diesen Versuchen erreichbarer Grad von Genauigkeit.

1) Sehr zu bedauern ist, dafs die geehrten Verfasser der eben geschlossenen Abhandlung keine Kenntnifs hatten von den neueren Untersuchungen Schönbein's, denen gemäfs die Bildung des *Ozons* aus Sauerstoff immer verknüpft ist mit der Entstehung eines anderen Körpers, der von dem geistreichen Baseler Chemiker mit dem Namen *Antozon* belegt wird, weil er polar entgegengesetzte Eigenschaften wie das Ozon besitzt und sich mit ihm zu Sauerstoff ausgleicht (Ann. Bd. CV (1858) S. 276 und Bd. CVI (1859) S. 307 und Bd. CVIII, S. 471). Gewifs mufs jede Untersuchung über das Ozon ihr Ziel verfehlen, die das Antozon aufser Acht läfst, und man kann daher nur wünschen, dafs die irischen Chemiker bei Fortsetzung ihrer sonst so sorgsamen Arbeit auf jene zweite merkwürdige Entdeckung Schönbein's die gehörige Rücksicht nehmen.

P.

IV. *Fortsetzung der Beiträge zur näheren Kenntnifs des Sauerstoffs; von C. F. Schönbein.*

(Mitgetheilt von Hrn. Verf. aus d. Gelehrt. Anzeig. d. Münchener Akad. Dec. 1859.)

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dafs in mehreren Fällen langsamer Verbrennung, finde diese in reinem oder atmosphärischen Sauerstoffe statt, unter anderen Erzeugnissen auch Wasserstoffsuperoxyd sich bildet (man sehe meine Abhandlung über die chemische Polarisation des Sauerstoffes) [1]), macht für künftige derartige Untersuchungen möglichst empfindliche und zuverlässige Reagentien auf diese merkwürdige Sauerstoffverbindung höchst wünschenswerth, vorzugsweise deshalb, weil dieselbe, wie dieſs aus spätern Mittheilungen erhellen wird, bisweilen nur in so kleinen Mengen sich erzeugt, dafs zu ihrer Nachweisung die bisher bekannten Mittel nicht ausreichen. Ich wenigstens wüfste nicht, wie mit Hülfe derselben in Wasser, das z. B. nur $\frac{1}{70000}$ HO_2 enthielte, noch mit völliger Sicherheit dieses Superoxyd erkannt werden könnte.

Die empfindlichsten chemischen Reagentien sind bekanntlich solche, durch welche lebhafte Färbungen entweder hervorgebracht oder aufgehoben werden und über deren Auftreten oder Verschwinden das Auge sicher zu entscheiden vermag. Das Wasserstoffsuperoxyd nun ist eine Substanz, welche in kleinsten Mengen mit gewissen Materien zusammengebracht, solche Färbungen hervorruft oder vorhandene aufhebt und welche Wirkungen entweder auf einer durch HO_2 verursachten Oxydation oder Desoxydation beruhen.

1) *Iodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung.* Meinen Erfahrungen gemäfs wird durch stark mit Wasser verdünn-

1) Diese Ann. Bd. CVIII, S. 471.

tes HO_2 entweder gar kein Iod oder solches doch nur sehr langsam aus dem Iodkalium abgeschieden, folglich auch der mit diesem Salze vermischte Stärkekleister entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam gebläut. Ich finde aber, dafs Wasser, welches nur $\frac{1}{300000}$ HO_2 enthält, wenn mit einigem dünnen Iodkaliumkleister vermischt, beim Zufügen verhältnifsmäfsig sehr kleiner Mengen einer stark verdünnten Eisenoxydulsalzlösung sich rasch tiefblau färbt, woraus erhellt, dafs durch die erwähnten Mittel auch noch viel kleinere Quantitäten Wasserstoffsuperoxydes augenfälligst und sicher sich nachweisen lassen. In der That wird Wasser mit einem Halbmilliontel Gehaltes an HO_2, welches man zum Behufe der Prüfung auf dieses Superoxyd in gröfserer Menge, z. B. zu 100 Grammen auf einmal anwendet, noch ziemlich stark gebläut. Diese Färbung tritt zwar bei einer so starken Verdünnung nicht mehr augenblicklich nach zugefügter Eisenoxydulsalzlösung ein, läfst jedoch nicht lange auf sich warten. Noch deutlich wahrnehmbar ist die eintretende Bläuung für das Auge selbst dann, wenn im Wasser nur ein Zweimilliontel Wasserstoffsuperoxydes sich vorfindet.

Hieraus erhellt, dafs Iodkaliumkleister in Verbindung mit Eisenoxydulsalzlösung ein Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd ist, welches man sich nicht empfindlicher wünschen kann; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dafs zu solchen Reactionen frisch bereiteter Kleister angewendet werden mufs, weil derselbe, wenn stark verdünnt, bei warmem Wetter ziemlich bald so sich verändert, dafs die Stärke in Dextrin übergeht, was natürlich seiner Empfindlichkeit gegen Iod grofsen Eintrag thut, wie ich mich hievon durch mehrfache Beobachtung zur Genüge überzeugt habe. Noch mufs ich hier eines anderen Umstandes gedenken, welcher einen sehr grofsen Einflufs auf die Empfindlichkeit unseres Reagens ausübt: es ist die An- oder Abwesenheit selbst kleiner Mengen von Säuren in dem Wasserstoffsuperoxyde. Ich habe vorhin erwähnt, dafs Wasser, welches nur $\frac{1}{300000}$ HO_2 enthält, mit einigem Iod-

kaliumkleister vermischt, beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung noch sofort auf das Tiefste gebläut werde. Säuert man ein solches Wasser z. B. durch Schwefelsäure auch nur sehr schwach an, so wird dasselbe, alles Uebrige sonst gleich, den Iodkaliumkleister nicht mehr oder nur äufserst schwach und langsam bläuen. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure wirkt in gleicher Weise und es ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken, dafs besagtes HO_2-haltiges Wasser, nachdem es durch ein Alkali genau neutralisirt worden, den Iodkaliumkleister wieder eben so stark wie vorhin bläuet. Gesäuertes Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd vermag unter Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes allerdings sofort zu bläuen, obgleich es diese Reaction schwächer als die gleiche säurefreie Flüssigkeit zeigt.

2) *Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung.* Meine frühern Versuche haben dargethan, dafs aus einem Gemisch der Lösung beider genannten Salze durch Wasserstoffsuperoxyd Berlinerblau gefällt wird, weil unter diesen Umständen HO_2 das Eisenoxydsalz in ein Oxydulsalz verwandelt. Da nun schon sehr kleine Mengen Berlinerblaues verhältnifsmäfsig grofse Quantitäten Wassers zu bläuen vermögen, so liefs sich zum voraus erwarten, dafs eine gemischte Lösung des Cyanid- und Eisenoxydsalzes ein sehr empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd seyn werde und meine darüber angestellten Versuche haben diese Vermuthung auch vollkommen bestätigt.

Bei Anwendung desselben verfahre ich in folgender Weise: es wird in eine wäfsrige Lösung des rothen Blutlaugensalzes, welche ein Tausendtel dieses Cyanides enthält, so viel einer stark verdünnten Eisenoxydsalzlösung getröpfelt, bis die Mischung eine merklich stark gelbbraune Färbung angenommen. Vermischt man nun ein Volumen dieser Flüssigkeit mit etwa einem Volumen Wassers, welches $\frac{1}{30000}$ HO_2 enthält, so grünt sich erst das Gemisch und wird dasselbe, in Folge des sich bildenden Berlinerblaues bald stark gebläut. Auf die angegebene Weise

läfst sich im Wasser noch ein Halbmilliontel Wasserstoffsuperoxydes, ja selbst noch weniger augenfällig nachweisen.

Auch hier mufs ich bemerken, dafs Wasserstoffsuperoxyd, concentrirteres und verdünnteres, durch die Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. beinahe vollkommen gehemmt wird, reducirend auf das Eisenoxydsalz einzuwirken, d. h. aus unserem Doppelreagens Berlinerblau niederzuschlagen. Selbstverständlich erhält es dieses Vermögen wieder durch genaues Neutralisiren der ihm beigemischten Säure. Wahrscheinlich beruht in den beiden erwähnten Fällen dieser hemmende Einflufs der Säuren auf der wohlbekannten Wirkung derselben, die Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxydes zu erhöhen. Aus diesen Angaben erhellt somit, dafs stark verdünntes HO_2, falls es mittelst Iodkaliumkleisters und Eisenoxydulsalzlösung oder durch ein Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung noch nachweisbar seyn soll, keine Spur von freier Säure enthalten darf.

3) *Kalipermanganatlösung.* Von dem übermangansauren Kali ist wohl bekannt, dafs schon winzige Mengen desselben verhältnifsmäfsig sehr grofse Volumina Wassers roth färben. Wasser, das z. B. ein Hunderttausendstel Permanganates enthält, ist noch merklich stark gefärbt, und an Wasser mit einem Milliontel Salzgehaltes vermag das Auge noch deutlich einen Stich ins Rothe wahrzunehmen. Ich habe nun vor einiger Zeit gezeigt, dafs durch das Wasserstoffsuperoxyd gelöstes Kalipermanganat zerstört, d. h. aus dieser Lösung Manganoxyd gefällt, ja die Uebermangansäure selbst zu Oxydul reducirt wird, falls der besagten Salzlösung oder dem Wasserstoffsuperoxyd, und noch besser beiden, etwas Schwefelsäure u. s. w. beigemischt ist. Da unter diesen Umständen ein Manganoxydulsalz gebildet wird, so besitzt deshalb HO_2 das Vermögen die angesäuerte Lösung des übermangansauren Kalis zu entfärben.

Wird zu gesäuertem Wasser mit $\frac{1}{300000}$ Gehalt an HO_2 so viel gesäuerte Permanganatlösung getröpfelt, dafs das Gemisch noch deutlich geröthet erscheint, so verschwindet

diese Färbung nach kurzer Zeit und ich finde, dafs Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxydes enthalten ist, noch entfärbend auf das gelöste und angesäuerte Kalipermanganat einwirkt, obgleich nicht mehr augenblicklich. Um jedoch noch so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxydes zu erkennen, ist nothwendig, dafs man etwas gröfsere Quantitäten HO_2-haltigen Wassers zur Prüfung anwende, weil begreiflicher Weise an dem gröfsern Volumen einer solchen Flüssigkeit noch Färbung und Entfärbung deutlich sich wahrnehmen läfst, was an dem kleinern nicht mehr möglich ist.

4) *Indigotinctur und Eisenoxydulsalzlösung.* Die stark färbende Kraft des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues kennt Jedermann und ich habe wiederholt bemerkt, dafs dasselbe selbst durch concentrirteres Wasserstoffsuperoxyd nur allmählich, ungleich rascher dagegen zerstört werde, wenn man dem Gemisch etwas verdünnte Eisenoxydulsalzlösung beifügt. Wasser, welches $\frac{1}{300000}$ HO_2 enthält und durch Indigotinctur noch deutlich gebläut ist, entfärbt sich ziemlich rasch, nachdem man einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zugefügt hat, und ich will beifügen, dafs durch das angegebene Mittel selbst noch ein Halbmilliontel HO_2 und weniger im Wasser sich nachweisen läfst.

5) *Chromsäure.* Von der Lösung dieser Säure ist bekannt, dafs sie durch Wasserstoffsuperoxyd anfänglich gebläut, letzteres aber bald in Wasser und entweichendes gewöhnliches Sauerstoffgas zersetzt wird, ohne dafs die Säure selbst von ihrem Sauerstoff verlöre. Nach meinen Versuchen wird jedoch auch CrO_3 zu Chromoxyd reducirt, falls ihre Lösung oder das Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelsäure u. s. w. enthält.

Wenn nun auch die oben erwähnten Reagentien gegen das Wasserstoffsuperoxyd ungleich empfindlicher als die Chromsäure sind, so ist diese doch sicherlich nach Jenen das empfindlichste, und läfst sich dieselbe in einer Anzahl von Fällen als solches bequem gebrauchen, wie die nachstehenden Angaben diefs zeigen werden.

Nach meinen Erfahrungen wird Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an HO_2 durch verdünnte Chromsäure noch sehr deutlich gebläut, falls ein gröfseres Volumen solchen Wassers z. B. 20 Gramm in Anwendung kommt und durch SO_3, NO_5 u. s. w. vorher etwas angesäuert worden ist. Ich mufs nämlich bemerken, dafs meinen Beobachtungen gemäfs die Anwesenheit der genannten Säuren in HO_2-haltigem Wasser die Stärke und Reinheit der durch Chromsäure hervorgebrachten blauen Färbung merklich erhöht und dafs deshalb auch dadurch die Empfindlichkeit dieses Reagens gegen das Wasserstoffsuperoxyd gesteigert wird. Natürlich verschwindet diese Bläuung bald wieder, da unter den angegebenen Umständen die Chromsäure in Chromoxydsulfat, Nitrat u. s. w. verwandelt wird unter noch sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

Merklich empfindlicher noch wird das Reagens dadurch gemacht, dafs man es in Verbindung mit reinem Aether anwendet. Fünf Gramm Wassers, welches $\frac{1}{10000}$ HO_2 enthält, färben zehn Gramme Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch deutlich lasurblau.

Aus den voranstehenden Angaben geht hervor, dafs wir in dem Iodkaliumkleister unter Mithülfe eines gelösten Eisenoxydulsalzes, dem Gemisch einer Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, der angesäuerten Kalipermanganatlösung und der Indigotinctur in Verbindung mit einem gelösten Eisenoxydulsalze Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd besitzen, welche alle von überaus grofser und ungefähr gleicher Empfindlichkeit sind. Sie können deshalb auch alle dazu dienen, uns die Anwesenheit verschwindend kleiner Mengen von HO_2 im Wasser eben so sicher als augenfällig nachzuweisen. Ich finde jedoch den Iodkaliumkleister und die angesäuerte Kalipermanganatlösung für den Gebrauch am Bequemsten und wende daher auch in der Regel bei meinen Untersuchungen auf HO_2 diese beiden Reagentien an. Im Falle ich mit Flüssigkeiten zu thun habe, die etwas reicher an Wasserstoffsuperoxyd sind, mache

ich von der verdünnten Chromsäurelösung in Verbindung mit reinem Aether Gebrauch.

Schliefslich sey noch bemerkt, dafs nur mit Hülfe der oben beschriebenen Reagentien es mir möglich wurde, die Thatsachen zu ermitteln, welche den Gegenstand der folgenden Mittheilung ausmachen und von denen ich glaube, dafs sie einen nicht unwesentlichen Beitrag zur genauern Kenntnifs der bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem reinem oder atmosphärischem Sauerstoff erfolgenden langsamen Oxydation vieler Materien liefern werden.

II.

Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Zinkes, Cadmiums, Bleies und Kupfers.

In einer früheren Abhandlung ist von mir gezeigt worden, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphor in atmosphärischem, d. h. gewöhnlichem Sauerstoff (O) neben ozonisirtem Sauerstoff (Θ) gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt, und da wir diese Verbindung als HO + Θ betrachten dürfen, so zog ich hieraus den Schlufs, dafs bei der besagten Verbrennung der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Von der Vermuthung ausgehend, dafs auch noch bei andern langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen unorganischer Körper ein gleicher Vorgang stattfinde, richtete ich mein Augenmerk auf die oxydirbareren metallischen Elemente und stellte zunächst Versuche mit dem Zink an, einmal weil dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser in Berührung gesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich rasch sich oxydirt; ferner weil ich zuvor ermittelt hatte, dafs selbst zertheiltes Zink verhältnifsmäfsig langsam desoxydirend auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt und gegen Letzteres auch das Zinkoxyd gleichgültig sich verhält, so dafs also, ähnlich dem Phosphor und der phosphorichten Säure, auch das metallische Zink und dessen Oxyd mit HO_2 in Berührung

stehen können, ohne dafs dadurch diese sonst so leicht zersetzbare Verbindung augenblicklich zerstört würde. Andererseits haben meine früheren Versuche dargethan, dafs der ozonisirte Sauerstoff vom vertheilten Zinke schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Oxyd gierigst aufgenommen wird.

Sollte nun der neutrale Sauerstoff unter dem gleichzeitigen Berührungseinflusse des Zinkes und Wassers ebenso wie unter demjenigen des Phosphors und Wassers chemisch polarisirt werden, so müfste der in Folge hiervon auftretende negativ-active Sauerstoff sofort mit dem Metalle zu Oxyd sich verbinden und der gleichzeitig zum Vorschein kommende positiv-active Sauerstoff zunächst mit dem vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten, ohne dafs Letzteres von dem noch anwesenden Metalle oder seinem Oxyde sofort wieder zerstört würde. Erhielte man also bei der gleichzeitigen Berührung des Zinkes mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser aufser dem Zinkoxyd auch noch nachweisbare Mengen von HO_2, so dürfte man nach meinem Ermessen aus einer solchen Thatsache den Schlufs ziehen, dafs, wie durch Phosphor und Wasser, so ebenfalls durch Zink und Wasser der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, wenn auch bei der langsamen Oxydation dieses Metalles kein freier ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommen sollte.

Vor der Hand mögen derartige hypothetische Ansichten manchem Chemiker noch sonderbar genug vorkommen; aber ich will es bei diesem Anlafs unverholen sagen, dafs sie allein es waren, welche mich veranlafsten zu versuchen, ob nicht unter dem Berührungseinflusse des Zinkes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugen lasse. Mag nun mit der Richtigkeit einer solchen Ansicht es sich verhalten, wie da will, jedenfalls hat mich dieselbe zur Entdeckung der merkwürdigen Thatsache geführt, dafs bei der langsamen, in feuchtem reinem gewöhnlichem oder atmosphärischem Sauerstoff stattfindenden Oxydation nicht nur des Zinkes, sondern auch noch anderer

Metalle, wirklich Wasserstoffsuperoxyd in merklicher Menge gebildet wird, wie darüber die nachstehenden Angaben auch nicht einen Schatten von Zweifel übrig lassen können.

Ich habe geglaubt, diese Bemerkungen der Angabe der von mir ermittelten neuesten Thatsachen vorausschicken zu sollen, weil ich der Meinung bin, dafs die Kenntnifs der Art und Weise, in der ein Forscher zur Entdeckung einer ungewöhnlichen Thatsache gelangt ist, beinahe eben so interessant sey, als diejenige des Ergebnisses der Forschung selbst, und gewifs wäre es für die Geschichte der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn die Naturforscher häufiger und genauer, als sie dieſs zu thun pflegen, ihre Fachgenossen mit den Wegen bekannt machten, auf welchen sie zu einer wissenschaftlich werthvollen Entdeckung geführt worden. Freilich erfordern solche Angaben eine Offenheit, bei welcher der Ehrgeiz und die Eitelkeit nicht immer ihre Rechnung finden, weil dieselben nicht selten Bekenntnisse von Irrthümern enthalten müssen, welche bekanntlich ungern genug öffentlich abgelegt werden.

Gehen wir nun zur nähern Beschreibung der oben erwähnten Versuche und ihrer Ergebnisse über.

1) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Zinkes.* In einer litergrofsen Flasche wurden 100 Grm. Zinkspäne von reinster metallischer Oberfläche und 50 Grm. destillirtes Wasser mit reinem gewöhnlichem Sauerstoff etwa 10 Minuten lang lebhaft zusammengeschüttelt, während welcher Zeit das Wasser durch das einstweilen gebildete Zinkoxyd ein milchiges Aussehen annahm. Diese Flüssigkeit vom Metall abgegossen und filtrirt brachte folgende Wirkungen hervor.

a) Etwa fünf Gramme derselben, mit einigen frisch bereiteten verdünnten Iodkaliumkleisters vermischt, färbten sich bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenvitriollösung tiefblau.

b) Das gelbbraune, aus verdünnten Lösungen des Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxydsalzes (man sehe S. 283 dieser Mittheilung) bereitete Gemisch wurde

beim Vermengen mit unserer Flüssigkeit anfänglich grün und bald blau in Folge der stattfindenden Ausscheidung von Berlinerblau.

c) Noch merklich stark durch Kalipermanganatlösung geröthetes und durch SO_3 etwas angesäuertes Wasser mit unserer ebenfalls schwach angesäuerten Flüssigkeit vermischt, wurde beinahe augenblickiich entfärbt in Folge der Reduction der Uebermangansäure und Bildung eines Manganoxydulsalzes.

d) Unsere mittelst Indigotinciur noch deutlich gebläuete Flüssigkeit wurde bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.

e) Die Flüssigkeit nur kurze Zeit mit Platinmohr, den Superoxyden des Bleies und Mangans oder den Oxyden der edlen Metalle geschüttelt, hat vollständig die Fähigkeit verloren, die eben angegebenen oxydirenden und desoxydirenden Wirkungen hervorzubringen.

Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dafs man bei diesen Versuchen anstatt des reinen Sauerstoffes auch atmosphärische Luft anwenden kann, um die gleichen Ergebnisse zu erhalten und füge noch bei, dafs bei lebhaftem Schütteln schon nach wenigen Minuten das vom Zink abgegossene und mit Iodkaliumkleister versetzte Wasser durch einige Tropfen Eisenvitriollösung merklich stark gebläut wird.

Aus obigen Angaben allein schon geht mit Gewifsheit hervor, dafs unsere Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd enthält: denn die unter dem Einflusse der Eisenvitriollösung bewirkte Ausscheidung von Iod aus Iodkalium (Bläuung des Iodkaliumkleisters), die Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul, die Fällung von Berlinerblau aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, die unter dem Einflusse eines Eisenoxydulsalzes bewerkstelligte rasche Zerstörung der Indigolösung und die Aufhebung dieser oxydirenden und desoxydirenden Eigenschaften

unserer Flüssigkeit durch Platinmohr, Bleisuperoxyd u. s. w. lassen sich nur durch die Annahme erklären, dafs in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser HO_2 enthalten sey. Weiter unten sind aber noch einige andere Thatsachen angegeben, welche auch den Ungläubigsten überzeugen müssen, dafs bei der langsamen Oxydation des Zinkes und noch anderer Metalle in feuchter Luft ziemlich namhafte Mengen Wasserstoffsuperoxydes sich bilden.

Viel rascher und bequemer läfst sich HO_2-haltiges Wasser erhalten, wenn man anstatt reinen Zinkes das amalgamirte Metall anwendet, ein Verfahren, das ich Denjenigen empfehlen möchte, welche meine Versuche wiederholen wollen und welches ich auch deshalb hier näher beschreiben werde, weil dasselbe zu einem lehrreichen Collegienversuche sich eignet.

100 Grm. Quecksilbers und eben so viel Zinkspäne werden in einem Becherglase mit schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser übergossen und durch einen Glasstab miteinander in Berührung gebracht, unter welchen Umständen sich schnell ein grobpulveriges Amalgam bildet. Nachdem das Metallgemisch mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgewaschen worden, bringt man dasselbe, etwas locker geschichtet, auf einen Glastrichter mit etwas enger Ausflufsmündung, damit das Amalgam nicht durchfallen kann; man setzt diesen Trichter auf eine Flasche und leitet aus einem etwas höher gestellten Gefäfse durch einen engen Heber einen dünnen Strahl destillirten Wassers auf das Metallgemisch so, dafs Letzteres nur spärlich und langsam von der Flüssigkeit bespült wird, d. h. das durchfliefsende Wasser und der atmosphärische Sauerstoff mit dem Amalgam in Berührung kommen. Sind auf diese Weise im Laufe einiger Minuten z. B. 300 Grm. Wassers nur einmal über das Amalgam geflossen, so wird diese Flüssigkeit schon die Eigenschaft besitzen mit Iodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung merklich stark sich zu bläuen, wie überhaupt alle die oben erwähnten Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Läfst man das gleiche Wasser

ein zweites, drittes u. s. w. Mal über das Zinkamalgam in der beschriebenen Weise fliefsen, so wird selbstverständlich diese Flüssigkeit etwas reicher an Wasserstoffsuperoxyd, so dafs Wasser, welches z. B. zwölf Male über das Metallgemisch geflossen, die besagten Reactionen in sehr augenfälliger Weise verursacht.

Obgleich bei dem beschriebenen Verfahren das Wasser klar abläuft, wie oft es auch über das Amalgam gegangen seyn mag und Letzteres sein metallisch glänzendes Aussehen längere Zeit hindurch beibehält, so bildet sich nichts destoweniger gleichzeitig mit HO_2 auch Zinkoxydhydrat, wie daraus erhellt, dafs das Metallgemisch, nachdem es einige Zeit zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt worden, das mit ihm geschüttelte Wasser sofort stark milchig macht, was eben von dem erwähnten Zinkoxyde herrührt. Anstatt das Wasser langsam über das Amalgam laufen zu lassen, kann man diese Flüssigkeit auch in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche mit dem Metallgemisch schütteln und ist dieſs nur einige Sekunden lang geschehen, so wird das so behandelte Wasser schon das Vermögen besitzen, unter der oben erwähnten Bedingung den Iodkaliumkleister tief zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes augenfälligst hervorzubringen. Noch finde ich nöthig hier zu bemerken, dafs weder Wasserstoffsuperoxyd noch Zinkoxydhydrat entsteht, wie lange man auch bei vollkommenem Ausschlusse des reinen oder atmosphärischen Sauerstoffes das reine Zink oder dessen Amalgam mit destillirtem Wasser in Berührung stehen lassen mag, was da zeigt, dafs an der Bildung der beiden genannten Verbindungen der freie gewöhnliche Sauerstoff einzig und allein Theil hat. Eben so wenig hat das Quecksilber als solches irgend etwas mit der Erzeugung des Wasserstoffsuperoxydes u. s. w. zu thun; denn wie lange man auch dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser schütteln mag, so lassen sich in Letzterem doch nicht die geringsten Spuren von HO_2 nachweisen. Meinem Dafürhalten nach begünstigt das amalgamirte Zink die Erzeugung

des Wasserstoffsuperoxydes einfach deshalb, weil es durch das Quecksilber stärker vertheilt ist und daher dem Sauerstoff und dem Wasser eine gröfsere Wirkungsoberfläche darbietet, als diefs das blofse Zink zu thun vermag. Hiezu kommt noch, dafs das amalgamirte Zink sehr lange eine rein metallische Oberfläche sich erhält, während das reine Zink, wenn einige Zeit mit Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt, ein mattes Aussehen annimmt, welcher Umstand hemmend auf die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes einwirken mufs, weil für dieselbe *conditio sine qua non* ist, dafs metallisches Zink gleichzeitig in unmittelbarer Berührung mit Sauerstoff und Wasser stehe.

Nach dem Gesagten möchte man vielleicht geneigt seyn zu vermuthen, dafs durch hinreichend langes Behandeln einer gegebenen Wassermenge mit Sauerstoff und Zink oder dessen Amalgam das Wasser gänzlich in Wasserstoffsuperoxyd verwandelt werden könnte. Sicherlich würde diefs auch geschehen, falls das genannte Metall gegen das gebildete HO_2 völlig gleichgültig sich verhielte. Dem ist aber nicht so, wie die Thatsache zeigt, dafs HO_2-haltiges Wasser, unter völligem Ausschlufs der atmosphärischen Luft, mit Zink oder seinem Amalgam in Berührung gesetzt, nach einiger Zeit seine oxydirenden und reducirenden Eigenschaften unter Bildung von Zinkoxydhydrat verliert, was beweist, dafs das Metall auf Kosten des Wasserstoffsuperoxydes sich oxydirt, gerade so, wie auch die phosphorichte Säure dem mit ihr vermischten HO_2 allmählich Sauerstoff entzieht und dadurch sich in Phosphorsäure verwandelt.

Dieses Verhalten des Zinkes hat zur nothwendigen Folge, dafs im Laufe der Behandlung des Metalles mit Wasser und Sauerstoff zwei einander entgegengesetzte Vorgänge stattfinden: Bildung und Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd, und klar ist, dafs in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser auch im Falle einer erfolgenden Erzeugung von HO_2 hievon selbst nicht eine Spur sich vorfände, wenn von dieser Verbindung durch das Metall gleichzeitig wieder eben so viel zerstört als gebildet würde. Da

dieſs aber nicht der Fall ist, d. h. beim Schütteln des Zinkes mit Wasser und Sauerstoff, anfänglich wenigstens, etwas mehr HO_2 erzeugt als zersetzt wird, so läſst sich dasselbe eben deshalb mit Hülfe der oben genannten so höchst empfindlichen Reagentien nachweisen und durch dieselben auch ermitteln, daſs nur während einer sehr kurzen Zeit des Schüttelns der Gehalt des Wassers an HO_2 zunimmt, wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist.

Nachdem in einer litergroſsen Flasche 200 Grm. Zinkamalgames mit 200 Grm. Wassers und atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt worden waren, fand sich in dem abfiltrirten Wasser $\frac{1}{72000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{57000}$ —, nach vier Minutem langem ununterbrochenen Schütteln $\frac{1}{48000}$ Wasserstoffsuperoxydes vor und nun konnte durch fortgesetztes Schütteln der Gehalt des Wassers an HO_2 nicht mehr vergröſsert werden.

Diese Gehalte des Wassers an HO_2 wurden in folgender einfacher Weise bestimmt. Ich stellte mir erst eine Probeflüssigkeit von bekanntem HO_2-Gehalte dar, z. B. von $\frac{1}{72000}$, welche durch SO_3 schwach angesäuert wurde und dann eine ebenfalls schwach angesäuerte und stark verdünnte, aber noch ziemlich tief gefärbte Kalipermanganatlösung. Hierauf wurde ermittelt, wie viele Tropfen der Letztern durch ein gegebenes Volumen des verdünnten Wasserstoffsuperoxydes sich entfärben lassen und fand ich, daſs z. B. 20 Cubikcentim. dieser Flüssigkeit 24 Tropfen meiner normalen Permanganatlösung zu entfärben vermochten; so hatte ich ein Maaſs für die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydgehaltes des mit Zink und Sauerstoffgas geschüttelten Wassers. Wurden z. B. acht Tropfen der besagten Permanganatlösung durch 20 Cubikcentim. Wassers, das mit Zinkamalgam und atmosphärischer Luft eine Minute lang geschüttelt worden, vollständig entfärbt, so schloſs ich daraus, daſs die untersuchte Flüssigkeit $\frac{1}{72000}$ HO_2 enthalte, 16 entfärbte Tropfen zeigten die doppelte Menge von HO_2 an u. s. w. und ich will bei dieser Gelegenheit nicht un-

terlassen noch beizufügen, dafs das auf seinen HO_2-Gehalt zu prüfende Wasser vor seiner Vermischung mit der gesäuerten Kalipermanganatlösung immer durch SO_3 schwach angesäuert wurde, um die vollständige Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul zu bewerkstelligen, d. h. die Ausscheidung von Manganoxyd zu verhindern und die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen.

Wie vorhin bemerkt worden, läfst sich durch Schütteln des reinen Wassers mit Zinkamalgam und Sauerstoff eine Flüssigkeit erhalten, deren Maximumgehalt an Wasserstoffsuperoxyd nur etwa $\frac{1}{45000}$, im günstigsten Falle $\frac{1}{45000}$ beträgt; bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es jedoch möglich an HO_2 merklich reichere Flüssigkeiten zu erhalten, und dieser Kunstgriff besteht einfach darin, anstatt des reinen HO, mit Schwefel- oder Salzsäure vermischtes Wasser anzuwenden.

Wurden 200 Grm. Zinkamalgames mit eben so viel Wasser, das 1 Proc. Schwefelsäure enthielt, in einer litergrofsen Flasche mit atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt, so enthielt die abgegossene Flüssigkeit schon $\frac{1}{30000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{45000}$ —, nach vier Minuten $\frac{1}{120000}$ —, nach fünf Minuten $\frac{1}{90000}$ — und nach Minuten $\frac{1}{60000}$ Wasserstoffsuperoxydes. Längeres Schütteln vermochte den Gehalt des sauren Wassers an HO_2 nicht mehr zu steigern. Aus diesen Zahlen, die freilich nur als annähernd genau zu nehmen sind und welche bei jedem einzelnen Versuche wieder etwas anders ausfallen, ersieht man, dafs bei Anwendung gesäuerten Wassers ungefähr in der gleichen Zeit Flüssigkeiten sich erhalten lassen, völlig acht Male reicher an HO_2 als diejenigen sind, welche man mit reinem Wasser gewinnen kann. Wahrscheinlich beruht dieser Einfluſs der Säuren auch wieder auf ihrer bekannten Eigenschaft, den Grad der Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes merklich zu vermindern, welches Verhalten mich wenigstens veranlafste, bei meinen Versuchen gesäuertes Wasser statt des reinen

anzuwenden, in der Hoffnung, dadurch an HO_2 reichere Flüssigkeiten zu erhalten.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, erreicht auch der Gehalt des gesäuerten und mit Zinkamalgam und Sauerstoff behandelten Wassers an HO_2 bald sein Maximum, was natürlich ebenfalls wieder seinen nächsten Grund in der Fähigkeit des amalgamirten Zinkes hat, selbst dem gesäuerten Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff zu entziehen, so dafs also auch beim Schütteln des gesäuerten Wassers mit dem Metallgemisch und Sauerstoff HO_2 gleichzeitig gebildet und zerstört wird, natürlich unter Erzeugung von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Das gesäuerte und mit dem Maximum von HO_2 beladene Wasser, ein solches also, welches $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{6000}$ Wasserstoffsuperoxydes enthält, bringt folgende Reactionen hervor.

a) Einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung mit etwa fünf Grammen besagter Flüssigkeit vermischt, färben Letztere anfänglich noch deutlich lasurblau, welche Färbung aber unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxydsulfat bald verschwindet, wodurch die Flüssigkeit schwach grünlich gefärbt wird. Bei Anwendung noch gröfserer Volumina des sauren HO_2-haltigen Wassers werden natürlich diese Erscheinungen viel augenfälliger.

b) Werden fünf Gramme solchen HO_2-haltigen Wassers und zehn Gramme reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung in einem Probegläschen einige Augenblicke zusammengeschüttelt, so erscheint der abgeschiedene Aether merklich stark lasurblau gefärbt.

c) Die gesäuerte Lösung des Kalipermanganates mit unserer Flüssigkeit vermischt, verursacht, indem sie sich augenblicklich entfärbt, eine bemerkliche Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

d) Ein Gemisch unserer Flüssigkeit mit Iodkaliumkleister wird beim Zufügen verhältnifsmäfsig sehr kleiner Men-

gen von verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich ziemlich tief gebläut und noch tiefer und rascher, wenn die Säure der HO_2-haltigen Flüssigkeit vorher durch ein Alkali genau neutralisirt worden.

e) Unsere Flüssigkeit durch Indigotinctur stark gebläut, entfärbt sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich.

f) Frische Guajaktinctur mit unserer genau neutralisirten HO_2-haltigen Flüssigkeit vermischt, färbt sich beim Zufügen einiger Tropfen Blutkörperchenlösung bald blau, welche Reaction bekanntlich ebenfalls dem Wasserstoffsuperoxyd zukommt, die aber säurehaltiges HO_2 nicht hervorbringt, trotz der Anwesenheit von Blutkörperchen.

Kaum wird nach den oben gemachten Angaben nöthig seyn, noch ausdrücklich zu bemerken, dafs das gesäuerte HO_2-haltige Wasser aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung kein Berlinerblau niederschlägt, das zuvor neutralisirte dieſs aber thut.

Die angeführten Thatsachen, denke ich, werden zur Genüge zeigen, dafs beim Schütteln schwefelsäurehaltigen Wassers mit Zinkamalgam und gewöhnlichem Sauerstoff so viel Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werden kann, dafs damit die augenfälligsten und charakteristischsten Wirkungen dieser Verbindung sich hervorbringen lassen.

2) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Kadmiums.* Kadmiumspäne von reinster Oberfläche, oder noch besser das amalgamirte Metall mit reinem oder gesäuertem Wasser und gewöhnlichem reinem oder atmosphärischem Sauerstoff geschüttelt, verursachen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd; es verhält sich, bezüglich der Erzeugung dieser Verbindung, das Kadmium überhaupt ganz und gar wie das Zink, weshalb alles, was unter dem voranstehenden §. angegeben worden ist, auch auf das Kadmium bezogen werden darf, was eine nähere Beschreibung der mit diesem Metalle von mir angestellten Versuche völlig überflüssig macht.

3) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Bleies.* Wird chemisch reines, auf volta'schem Wege dargestelltes und fein zertheiltes Blei mit reinem gewöhnlichem oder atmosphärischem Sauerstoff und destillirtem Wasser nur kurze Zeit geschüttelt, so besitzt die vom Metall und gebildeten Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit die Fähigkeit, den damit vermischten Stärkekleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung schon ziemlich stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Am bequemsten ist es jedoch, sich eines flüssigen Bleiamalgams zu bedienen, von welchem 100 Gramme nur einige Sekunden lang mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und funfzig Grammen destillirten Wassers geschüttelt zu werden brauchen, damit diese Flüssigkeit die oben erwähnten Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringe. Es tritt aber auch in diesem Fall bald ein Maximum des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes ein, das etwa $\frac{1}{5000}$ des angewendeten Wassers beträgt. Die Anwesenheit von Schwefelsäure in dem Wasser steigert ebenfalls in sehr merklichem Grade die Menge des gebildeten HO_2, wie daraus erhellt, dafs funfzig Gramme Wassers von 1 Proc. Schwefelsäuregehalt, drei Minuten lang mit dem Amalgame geschüttelt, durch verdünnte Chromsäurelösung schon deutlich gebläut werden und Aether mit solchem Wasser und einigen Tropfen gelöster Chromsäure geschüttelt, eine noch tiefere lasurblaue Färbung annimt. Natürlich werden auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes von dem gesäuerten und mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschüttelten Wasser in einer sehr augenfälligen Weise hervorgebracht; ich habe jedoch dasselbe nie über etwa $\frac{1}{8000}$ an HO_2-Gehalt bringen können, wie lange ich es auch mit dem besagten Amalgam und Sauerstoff behandeln mochte und dieses Maximum trat schon nach wenigen Minuten ein.

Kaum ist nöthig beizufügen, dafs sich unter diesen Umständen neben HO_2 gleichzeitig auch Bleioxydsulfat bildet,

wie bei der Behandlung des Zink- und Kadmiumamalgams Sulfate sich erzeugen.

4) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Kupfers.* Durch Schütteln des reinen Wassers mit Kupferspänen und gewöhnlichem Sauerstoffgas ist es mir nicht gelungen, eine Flüssigkeit zu erhalten, in der sich mit Hülfe der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd auch nur schwache Spuren dieser Verbindung hätten nachweisen lassen. Anders verhält sich aber die Sache bei Anwendung gesäuerten Wassers, wie nachstehende Angaben darthun werden.

Schüttelt man z. B. 100 Gramme reiner Kupferspäne mit 50 Grammen destillirten Wassers von 1 Proc. Schwefelsäuregehalt in einer litergrofsen Flasche nur 4 bis 5 Minuten lang mit atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so zeigt die abgegossene Flüssigkeit, mit meiner normalen Kalipermanganatlösung geprüft, schon einen HO_2-Gehalt von etwa $\frac{1}{10000}$, weshalb auch die Flüssigkeit nicht nur den Iodkaliumkleister bei Zusatz verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut, sondern auch durch verdünnte Chromsäurelösung eine deutlich lasurblaue Färbung annimmt, welche natürlich unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxydsulfat wieder verschwindet. Selbstverständlich färbt diese Flüssigkeit bei Zusatz einiger Tropfen Chromsäurelösung den mit ihr geschüttelten Aether stark lasurblau, wie sie überhaupt alle die das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringt so, dafs nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, dafs bei der gleichzeitigen Berührung zwischen Kupfer, schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff rasch schon merkliche Mengen HO_2 entstehen, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Kupferoxydsulfat. Wie in den oben erwähnten Beispielen tritt auch in dem vorliegenden Falle bald ein Maximumgehalt des gesäuerten Wassers an Wasserstoffsuperoxyd ein, was selbstverständlich darin wieder seinen Grund

hat, dafs das metallische Kupfer desoxydirend auf HO_2 einwirkt.

Die Thatsache nun, dafs das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, giebt der Vermuthung Raum, dafs auch noch andere Metalle dieses Vermögen besitzen und ich will jetzt schon bemerken, dafs ich bereits einige Thatsachen ermittelt habe, welche eine solche Vermuthung zur Gewifsheit machen. Ich behalte mir jedoch vor, die Ergebnisse meiner Versuche über diesen Gegenstand in einer spätern Abhandlung mitzutheilen. Einige Ansichten über die in feuchter atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Oxydationsvorgänge überhaupt, zu welchen die oben mitgetheilten Thatsachen mich geführt haben, will ich in einem eigenen Abschnitte näher entwickeln.

III.

Ueber die langsame Oxydation unorganischer und organischer Körper in der atmosphärischen Luft.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dafs der gewöhnliche trockene Sauerstoff, wie auch die gleich beschaffene atmosphärische Luft gegen eine Reihe unorganischer und organischer Materien bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgültig sich verhält, während unter sonst gleichen Umständen bei Anwesenheit von Wasser die gleichen Materien sich mehr oder weniger langsam oxydiren.

Die Chemiker haben geglaubt, den die langsame Oxydation begünstigenden Einfluſs des Wassers dadurch erklären zu können, dafs sie sagen: diese Flüssigkeit, indem sie den Sauerstoff auflöse, beraube denselben seiner Gasform, welche sie als einen physikalischen, der chemischen Affinität entgegenwirkenden Zustand betrachten. Der heutige Stand unseres chemischen Wissens über die verschiedenen allotropen Zustände des Sauerstoffes läfst, nach meinem Dafürhalten wenigstens, eine solche Erklärung kaum mehr zu, wie ich diefs auch schon verschiedene Male und erst

vor Kurzem wieder in einer Mittheilung an die Akademie darzuthun versucht habe. Ob der Sauerstoff chemisch thätig oder das Gegentheil sey, hängt nicht sowohl von seinen Cohärenzverhältnissen als seinen allotropen Zuständen ab, worauf diese selbst auch immer beruhen mögen. Kann dieses Element doch in einem Zustand existiren, in welchem es auf eine Reihe von Sauerstoffverbindungen als ein kräftig reducirender Körper einzuwirken vermag.

Ich will meine Ansichten über den Vorgang der langsamen Oxydation im Allgemeinen und insbesondere über die Rolle, welche das Wasser dabei spielt, an einem einzelnen Falle, den ich schon längst als typisch für alle langsamen, in feuchtem reinem oder atmosphärischem Sauerstoffe stattfindenden Oxydationen angesehen habe, im Nachstehenden zu erläutern suchen und beifügen, dafs die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand in meiner alten Meinung mich nicht wenig bestärkt haben. Dieser Fall ist die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft. Meine früheren Versuche haben gezeigt, dafs Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur weder im Dunkeln leuchtet, was schon früher bekannt war, noch sich oxydirt, selbst im Falle der Anwesenheit von Wasser. Ich liefs einmal bei gewöhnlicher Temperatur in einer hermetisch verschlossenen und mit reinstem Sauerstoffgas gefüllten Flasche ein Stück Phosphors von reinster Oberfläche und zur Hälfte von Wasser umspült, drei volle Monate hindurch verweilen, ohne dafs sich während dieses langen Zeitraumes auch nur eine Spur von Säure gebildet hätte. Ob nun gleich unter diesen Umständen das vorhandene Wasser einigen Sauerstoff lösen mufste, so vermochte dieser flüssig gewordene Sauerstoff dennoch nicht, mit dem sonst so leicht oxydirbaren Phosphor eine chemische Verbindung einzugehen, aus welcher Thatsache erhellt, dafs der gewöhnliche Sauerstoff, auch wenn er durch das Wasser seiner Gasform beraubt worden ist, den Phosphor doch nicht bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag und er eine andere

als Cohäsionsveränderung erleiden mufs, um unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zum Oxydationswerke befähigt zu werden.

Auch im verdünnten reinen und vollkommen trockenen Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor weder, noch oxydirt er sich bei gewöhnlicher Temperatur; bei Anwesenheit von Wasser treten jedoch unverweilt beide Erscheinungen auf und zwar, alles Uebrige sonst gleich (Verdünnungsgrad und Temperatur), um so lebhafter, je feuchter der verdünnte Sauerstoff ist. Dafs bei diesem Leuchten und der Säuerung des Phosphors immer auch ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme und von demselben jene beiden Vorgänge bedingt werden, habe ich schon vor Jahren zu zeigen gesucht.

Wie in reinem verdünntem und völlig wasserfreiem gewöhnlichem Sauerstoffgase, so auch in gänzlich trockenem durch Stickgas verdünntem Sauerstoff, d. h. in atmosphärischer Luft, verhält sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgültig. Dieser Körper leuchtet darin nicht, oxydirt sich nicht, wie auch kein ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt. Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser bewirkt aber wie in jenem — so in diesem Falle Leuchten und Oxydation des Phosphors, wie auch das Auftreten ozonisirten Sauerstoffes und zwar finden diese Vorgänge um so lebhafter und rascher statt, alle übrigen Umstände sonst gleich, je reichlicher das Wasser vorhanden.

Ich selbst habe bisher geglaubt, dafs durch die Gegenwart des Wassers der Oxydation des Phosphors nur deshalb Vorschub geleistet werde, weil jene Flüssigkeit von diesem Körper die um ihn sich bildende Säure fortwährend entferne und dadurch zwischen demselben und dem vorhandenen Sauerstoff eine unmittelbare Berührung unterhalte, welche für die Ozonisation des Sauerstoffs und somit auch für die Oxydation des Phosphors eine unerläfsliche Bedingung ist. Seit ich aber gefunden, dafs bei der langsamen Verbrennung des letztgenannten Körpers nicht nur

ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, sondern gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und ich überdiefs in neuester Zeit ermittelt habe, dafs noch in anderen Fällen langsamer Oxydation, bei welchen die Anwesenheit von Wasser durchaus nothwendig ist, sich HO_2 erzeugt, so kann ich nicht umhin, bei der besagten langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, dem Wasser noch eine andere als blofs untergeordnete, d. h. Auflösungsrolle beizulegen.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxyd Wasser mit positiv-activem Sauerstoff chemisch vergesellschaftet, weshalb sich auch diese Verbindung mit HO und O oder Θ auf unmittelbarem Wege nicht hervorbringen läfst. Es zeigt diese Thatsache mit andern Worten, dafs das Wasser, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, nur Affinität zu Θ, nicht aber zum neutralen- oder negativ-activen Sauerstoff habe. Und eben in dieser Fähigkeit oder Neigung des Wassers mit Θ zu HO+Θ sich zu vereinigen, bin ich geneigt, den nächsten Grund zu sehen, weshalb das Wasser auf die langsame Oxydation des Phosphors und anderer Körper: des Bleies, Kadmiums u. s. w. einen so entscheidenden Einfluſs ausübt.

Aus dem gleichzeitigen Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes und Wasserstoffsuperoxydes, welches meinen frühern Mittheilungen gemäfs bei der in feuchter atmosphärischer Luft stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors wahrgenommen wird, habe ich den Schluſs gezogen, dafs unter dem Berührungseinflusse dieses Körpers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt, in Folge hievon der Phosphor zunächst durch den negativ-activen Sauerstoff zu PO_3 oxydirt und das Wasser durch Θ in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt werde. Wenn ich nun auch der Ansicht bin, dafs bei dieser chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes der Phosphor durch seine grofse Neigung, mit Θ zu phosphorichter Säure sich zu verbinden, eine bedeutende Rolle spiele, so ist nach meinem Dafürhalten das Wasser seiner Fähigkeit halber, mit Θ sich che-

misch zu vergesellschaften, nicht weniger in Betracht zu ziehen. O zwischen zwei Materien gestellt, von welchen die Eine mit Θ, die Andere mit ⊕ sich zu vereinigen strebt, wird, worauf auch immer die entgegengesetzt thätigen Zustände des Sauerstoffs und das Hervorrufen dieser chemischen Gegensätze beruhen mögen, leichter chemisch polarisirt werden, als diefs in dem Falle geschieht, wo nur die Eine dieser Einwirkungen auf den neutralen Sauerstoff stattfindet. Man könnte vielleicht die unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors und Wassers zu Stande kommende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes mit der Zersetzung des Wassers vergleichen, welche bewerkstelligt wird, wenn man diese Verbindung zwischen zwei Stoffe stellt, von denen der Eine den Sauerstoff, der Andere den Wasserstoff anzieht, während eine solche Zersetzung nicht erfolgt, falls nur Einer dieser Stoffe mit dem Wasser in Berührung gesetzt wird. Freilich hinkt dieser Vergleich in sofern, als die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes keine eigentliche Zersetzung, sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes ist, wie auch die Depolarisation, welche beim Zusammentreffen von ⊕ und Θ stattfindet, nicht als eine chemische Verbindung beider Sauerstoffarten im gewöhnlichen Sinne, sondern nur als eine Ausgleichung der entgegengesetzten Zustände dieses Körpers angesehen werden kann.

Wenn die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erfolgende Bildung von phosphorichter Säure nach meinem Ermessen dem hiebei auftretenden negativ-activen Sauerstoff zunächst beizumessen ist, und das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxyd neben der entstandenen phosphorichten Säure zu existiren vermag, ohne dafs dieselbe augenblicklich noch höher oxydirt und HO_2 zu Wasser reducirt würde, auch der Phosphor selbst mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung stehen kann, ohne dieses sofort zu desoxydiren, so nehmen dennoch PO_3 und P allmählich Sauerstoff aus HO_2 auf, woraus erhellt, dafs auch

das ⊖ dieser Verbindung zur Oxydation beider Materien beiträgt.

Was nun die langsame Oxydation des Zinkes, Kadmiums, Bleies und Kupfers betrifft, welche sie in Berührung mit unthätigem Sauerstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wobei, obigen Angaben gemäfs, neben den Oxyden der genannten Metalle ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so halte ich dafür, dafs dieselbe ganz so wie die langsame Verbrennung des Phosphors zu Stande komme. Die genannten Metalle spielen gegenüber dem neutralen Sauerstoff die Rolle des Phosphors und natürlich nehme ich an, dafs in diesen Fällen auch das Wasser gerade so wirke, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Die ersten Antheile des vorhandenen Zinkes u. s. w. werden durch Θ oxydirt, aber auch das ⊖ des unter diesen Umständen gebildeten Wasserstoffsuperoxydes vergesellschaftet sich nach und nach mit den Metallen, so dafs die Bildung ihrer Oxyde auf Rechnung beider thätigen Sauerstoffarten geschrieben werden mufs.

Dürfen wir aber annehmen, dafs die langsame Oxydation, welche bei Anwesenheit von Wasser der Phosphor, das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer in gewöhnlichem Sauerstoff erleiden, trotz der verschiedenen Natur dieser Körper auf die gleiche Weise erfolge, so wird auch die Vermuthung keine allzu gewagte seyn, dafs für die langsame Oxydation aller unorganischen und organischen Substanzen, welche in feuchtem atmosphärischem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, die langsame Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft der Typus sey, dafs alle Oxydationen dieser Art somit zunächst auf einer durch die oxydirbaren Materien und das Wasser bewerkstelligten chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes beruhen, d. h. dieser Vorgang jeder Oxydation, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff verursacht, vorangehe. Mag es sich aber mit dieser Annahme verhalten, wie

da will, so viel ist heute schon jedenfalls gewifs, dafs bei einer Anzahl solcher Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und der in dieser Verbindung enthaltene thätige Sauerstoff an dem Oxydationswerk einen wesentlichen Theil nimmt, weshalb es für mich in hohem Grade wahrscheinlich ist, dafs bei allen, durch feuchten Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen das dabei entstehende Wasserstoffsuperoxyd eine bisher noch nicht geahnte Rolle spielt, wie z. B. beim Rosten der Metalle; bei der Bereitung des Kupfervitriols mittelst Kupferspänen, schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischer Luft; bei der Verwesung organischer Materien; beim thierischen Athmungsprocefs u. s. w.

Die Aufgabe der Chemiker besteht nun vorerst darin, mit Hülfe der so empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd, welche uns jetzt zu Gebot stehen, das Auftreten dieser merkwürdigen Verbindung in möglichst vielen Fällen langsamer Oxydation nachzuweisen, und was mich selbst betrifft, so werde ich diesem in theoretischer Hinsicht so höchst wichtigen Gegenstande meine ganze Aufmerksamkeit in der nächsten Zeit zuwenden, weil ich die feste Ueberzeugung hege, dafs die auf diesem Gebiete angestellten Forschungen zu Ergebnissen führen müssen, in hohem Grade geeignet, den wichtigsten aller chemischen Vorgänge uns verständlicher zu machen, als er es bis jetzt gewesen ist.

V. *Chemisch-analytische Beiträge; von Heinr. Rose.*

Ueber die quantitative Bestimmung des Tellurs.

Fällung des Tellurs durch schweflichte und durch phosphorichte Säure.

Die schweflichte Säure ist immer noch das beste Fällungsmittel des Tellurs aus den Lösungen der tellurichten Säure. Bei dieser Fällung ist nur zu bemerken, dafs wenn die Lösung der tellurichten Säure nur wenig Chlorwasserstoffsäure enthält, ungefähr gerade nur so viel als zu ihrer Lösung nothwendig ist, die schweflichte Säure das Tellur nur sehr langsam und unvollkommen fällt, selbst wenn das Ganze auch erhitzt wird. Bei einem gröfseren Zusatz von Chorwasserstoffsäure hingegen erfolgt die Ausscheidung des Tellurs schnell, besonders beim Erhitzen.

Statt der schweflichten Säure kann man sich zur Ausscheidung des Tellurs auch der phosphorichten Säure bedienen, oder vielmehr der Säure, welche durchs Zerfliefsen des Phosphors entstanden ist. Die tellurichte Säure wird vollkommen durch phosphorichte Säure zu Tellur reducirt, aber die Reduction geschieht weit langsamer, als vermittelst der schweflichten Säure, und auch wie bei dieser gelingt sie nur, wenn eine nicht zu geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. Man mufs die Lösung der tellurichten Säure mit der phosphorichten Säure mehrere Male im Wasserbade bis zu einem dünnen Syrup abdampfen, und diesen von Neuem im Wasser lösen und abdampfen, um endlich alles Tellur aus der Lösung auszuscheiden. Wegen der weit gröfseren Schwierigkeit, welche bei der Fällung des Tellurs durch phosphorichte Säure stattfindet, wird man dieselbe nicht der schweflichten Säure vorziehen. Es giebt indessen einige Fälle, namentlich bei der Trennung der tellurichten Säure von den alkalischen Erden, wo

zur Reduction des Tellurs die phosphorichte Säure der schweflichten Säure vorzuziehen ist.

Reduction der oxydirten Tellurverbindungen durch Cyankalium.

Das Cyankalium ist schon von Oppenheim zur Ausscheidung des Tellurs, und zur Trennung desselben vom Selen benutzt worden [1]), aber die mitgetheilten Versuche geben dabei einen ziemlich bedeutenden Verlust an Tellur. Die völlige Reduction des Tellurs aus seinen oxydirten Verbindungen durchs Schmelzen mit Cyankalium gelingt indessen, aber nur bei Anwendung vieler Vorsichtsmaafsregeln.

Wird tellurichte Säure oder Tellursäure (oder die Verbindungen derselben) mit Cyankalium in einem gut bedeckten Porcellantiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, so scheidet sich sogleich metallisches Tellur (in krystallinischen Nadeln) aus; zugleich bildet sich vorübergehend eine weinrothe Lösung von Tellurkalium, aus welcher das Tellur bei Berührung mit der Luft ausgeschieden wird, was man noch befördern kann, wenn man durch die Lösung einen Strom von atmosphärischer Luft leitet. Man erhält indessen nach vielfältigen Versuchen nicht die ganze Menge des in den Verbindungen enthaltenen Tellurs, auch wenn man die Menge des Cyankaliums sehr vermehrt und das Schmelzen lange fortdauern läfst. Man erhält gewöhnlich ungefähr nur 93 bis 94 Proc. und oft bedeutend weniger an metallischem Tellur von der Menge, welche in der oxydirten Verbindung enthalten war. Dieser Verlust wird nicht vermieden, wenn man die zu untersuchende tellurhaltige Verbindung erst mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali oder von Cyankalium befeuchtet, damit eintrocknet und dann erst mit einem Ueberschufs von Cyankalium schmelzt. Auch dadurch vermeidet man den Verlust nicht, dafs man das Gemenge der Tellurverbindung mit Cyankalium mit einer

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 279.

Schicht von Chlorkalium bedeckt, und dann das Ganze im Porcellantiegel schmelzt.

Aus der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit kann man nach Uebersättigung derselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure durch schweflichte Säure geringe Mengen von Tellur fällen, welche indessen lange nicht den Verlust decken.

Beim Schmelzen der oxydirten Tellurverbindungen oder des metallischen Tellurs mit Cyankalium bildet sich nur Tellurkalium (nicht Tellurcyankalium) das sich mit schön weinrother Farbe in Wasser auflöst, in welcher Lösung indessen sehr schnell das Kalium oxydirt wird, während das Tellur sich ausscheidet. Wird während des Schmelzens der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgehalten, so oxydirt sich schon während des Schmelzens das Kalium des gebildeten Tellurkaliums, und die obern Schichten der geschmolzenen Masse enthalten metallisches Tellur, während die unteren Schichten aus unzersetztem Tellurkalium bestehen. Ein sehr kleiner Theil des Tellurs auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse kann sich vorübergehend zu tellurichter Säure oxydiren; beim ferneren Schmelzen wird diese aber durch das Cyankalium zum Theil wieder reducirt. Ein anderer kleiner Theil des ausgeschiedenen metallischen Tellurs verflüchtigt sich aber von der Oberfläche der geschmolzenen Masse und man kann deutlich bemerken, dafs die Innenseite des Porcellandeckels mit einem geringen schwarzen Sublimat bekleidet ist. — Wird tellurichte Säure mit Cyankalium gemengt im offenen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft geschmolzen, so kann man es schon durchs Schmelzen von einer Viertelstunde dahin bringen, dafs die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, eine farblose Lösung giebt, aus welcher sich kein Tellur metallisch abscheidet. — Diefs sind die Ursachen des Verlusts, den man auch bei Anwendung aller Sorgfalt nicht vermeiden kann.

Hr. Finkener erhielt bei einem Versuche, als er 1,0125 Grm. tellurichter Säure, welche 0,810 Grm. metallisches Tellur enthalten, mit der fünffachen Menge von Cyanka-

lium geschmelzt hatte, nur 0,742 Grm., und aus der filtrirten Flüssigkeit durch schweflichte Säure 0,008 Grm. Tellur. Es sind dieſs nur 91,60 und 1,00 Proc. des in der angewandten Säure enthaltenen Tellurs.

In einem anderen Versuche gaben 0,616 Grm. tellurichter Säure, welche 0,493 Grm. Tellurmetall enthalten, durchs Schmelzen mit der sechsfachen Menge von Cyankalium 0,432 Grm. oder nur 87,63 Proc. Tellur. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch schweflichte Säure noch 0,020 Grm. oder 4,06 Proc. Tellur erhalten.

Bei einem dritten Versuche gaben 0,771 Grm. tellurichter Säure, 0,617 Grm. Tellur enthaltend, mit der zwölffachen Menge von Cyankalium geschmolzen, 0,5755 Grm. Tellur oder 93,27 Proc. Die abgeschiedene Flüssigkeit gab vermittelst schweflichter Säure noch 0,009 Grm. oder 1,46 Proc. Tellur.

In einem vierten Versuche wurden 0,6005 Grm. tellurichter Säure (0,4806 Grm. Tellur enthaltend) mit etwas kohlensaurem Natron bedeckt, mit Wasser befeuchtet, getrocknet und dann mit Cyankalium geschmolzen. Es wurden 0,445 Grm. oder 92,59 Proc. Tellur erhalten. Das Tellur in der abfiltrirten Flüssigkeit wurde nicht bestimmt.

Bei einem fünften Versuche wurde 0,5415 Grm. tellurichter Säure (0,433 Grm. Tellur enthaltend) mit der zehnfachen Menge von Cyankalium, das mit vielem Chlorkalium gemengt worden war, geschmolzen. Es wurden nur 0,369 Grm. Tellur oder 85,18 Proc. erhalten. Das in der abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöste Tellur wurde nicht bestimmt.

Man vermeidet mehr den Verlust, wenn man die tellurichte Säure mit Cyankalium mengt, das Gemenge in eine lange Glasröhre von breitem Durchmesser bringt, welche an dem unteren Ende zugeschmolzen ist, es mit einer Schicht von Cyankalium bedeckt und es darauf einer schwachen Rothglühhitze aussetzt. Hr. Finkener behandelte auf diese Weise 1,0625 Grm. tellurichte Säure (die 0,8504 Grm. Tellur enthalten). Er erhielt nach der Behandlung mit Wasser 0,832 Grm. metallisches Tellur oder 97,88 Proc.

und aus der von Tellur getrennten Flüssigkeit durch schweflichte Säure noch 0,011 Grm. oder 1,30 Proc.; es wurde also auf diese Weise fast die ganze Menge des Tellurs erhalten, welche in der angewandten tellurichten Säure enthalten war; ein kleiner Theil derselben hatte sich indessen der Reduction vermittelst Cyankaliums entzogen.

Man vermeidet den Verlust an Tellur nicht, wenn man die tellurichte Säure mit Cyankalium gemengt in einem Porcellantiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Man kann sich dazu des früher in diesen Annalen beschriebenen Apparats bedienen [1]).

Sorgt man dafür, dafs namentlich das Erkalten der geschmolzenen Masse nur in reinem Wasserstoffgas stattfindet, so giebt dieselbe mit luftfreiem Wasser eine weinrothe Lösung, aus welcher man durch Einleiten von atmosphärischer Luft das Tellur abscheiden kann. Nur eine kleine Menge des Tellurs ist in der abfiltrirten Flüssigkeit als tellurichte Säure enthalten, und kann durch schweflichte Säure aus derselben abgeschieden werden; die Menge desselben kann einige Procente betragen.

Da indessen in dem beschriebenen Apparate es schwer ist, vollständig zu verhüten, dafs die schmelzende Masse, namentlich während des Erkaltens, bisweilen von einer geringen Menge von atmosphärischer Luft berührt wird, so hat man hierbei einen Verlust an Tellur; ein Theil desselben ist als tellurichte Säure in der vom metallischen Tellur abfiltrirten Flüssigkeit, ein anderer Theil hat sich verflüchtigt.

Als Hr. Finkener auf diese Weise 0,6585 Grm. tellurichte Säure (in denen 0,527 Grm. Tellur enthalten sind) behandelte, erhielt er nur 0,475 Grm. Tellur oder 90,18 Proc. Die Menge des Tellurs, die als tellurichte Säure in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten war, wurde nicht bestimmt.

Man kann aber den Verlust des Tellurs bei der Reduction der tellurichten Säure vermittelst Cyankaliums in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf die Weise ganz vermeiden,

1) Pogg. Ann Bd. 110, S. 122.

dafs man das Schmelzen in einem kleinen Kolben mit langem Halse vornimmt. Die Glasröhre, welche das gut getrocknete Wasserstoffgas zuführt, geht durch einen Kork, womit der Kolben verschlossen ist, bis auf 8 bis 10 Millim. Abstand auf das Gemenge der oxydirten Tellurverbindung mit dem Cyankalium. Es ist nicht nöthig, letzteres zu zerreiben, und es mit der Tellurverbindung innig zu mengen; man bringt das Cyankalium in kleinen Stücken nebst der Tellurverbindung in den Kolben, und mengt beides durch Schütteln. Man mufs die zehn- bis zwölffache Menge Cyankalium von der Tellurverbindung nehmen, und nachdem man beides durch Schütteln gemengt hat, noch das Ganze mit einer Schicht von grob gepulvertem Cyankalium bedecken. Nachdem der Kolben vollständig mit Wasserstoffgas angefüllt ist, zündet man dasselbe am Ende der Ableitungsröhre an, die man durch den Kork geführt hat, um zu sehen, ob etwas Tellur als Dampf sich verflüchtigt, welcher die Flamme des Wasserstoffgases grünlich färbt. Man schmelzt darauf das Ganze durch die Flamme einer kleinen Lampe: zuerst wendet man eine geringe Hitze an, und steigert dieselbe bis zum Schmelzen des Ganzen, was übrigens schon bei einem geringen Hitzegrad bewirkt wird, bei welchem das Glas des Kolbens fast gar nicht angegriffen wird. Wenn die schmelzende schwarze Masse keine Blasen mehr erzeugt, und das Schmelzen ungefähr 10 Minuten oder etwas länger gedauert hat, läfst man das Ganze nach und nach erkalten, während das Wasserstoffgas immerfort zuströmen mufs. Nach dem gänzlichen Erkalten füllt man den Kolben vollständig mit Wasser, kehrt ihn um, und setzt ihn umgekehrt in ein Glas mit Wasser. Das Tellurkalium löst sich vollständig im Wasser mit tief weinrother Farbe auf; die Lösung fliefst beständig nach unten ab, und da sie immer durch neues Wasser ersetzt wird, so ist in sehr kurzer Zeit die ganze Masse aufgelöst. Man verdünnt die Lösung, aus welcher sich fortwährend durch den Einflufs der atmosphärischen Luft Tellur ausscheidet, mit vielem Wasser, und leitet durch die Lösung einen langsamen Strom von atmo-

sphärischer Luft (aus einem gewöhnlichen Gasbehälter). Nach einigen Stunden ist das Tellur vollständig als pulverförmiges metallisches Tellur von schwarzer Farbe und deutlich krystallinischer Beschaffenheit ausgeschieden. Man sammelt es auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es nach dem Auswaschen bei 100° und bestimmt sein Gewicht.

Ist die Untersuchung mit Sorgfalt angestellt worden, so erhält man die richtige Menge des Tellurs bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. Dieser Verlust rührt von etwas tellurichter Säure her, welche entweder der reducirenden Einwirkung des Cyankaliums und des Wasserstoffgases entgangen ist, oder welche durch den Zutritt sehr kleiner Mengen von atmosphärischer Luft, welcher vielleicht nicht ganz vollständig zu vermeiden ist, sich gebildet haben mögen. Es ist auch möglich, dafs etwas Tellur beim Ausscheiden aus dem Tellurkalium sich in der Lösung durch atmosphärische Luft oxydirt und diefs ist wohl die wahrscheinlichste Ursache von der Gegenwart geringer Mengen von tellurichter Säure in der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit. Denn das Tellurkalium ist äufserst empfindlich gegen die geringste Menge von atmosphärischer Luft. Man erhält das Tellur aus dieser Spur von tellurichter Säure, wenn man die vom Tellur abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit schweflichter Säure behandelt.

Wenn bei dem Schmelzen der Masse nicht unnöthiger Weise eine zu hohe Temperatur angewandt worden ist, so ist keine Spur von Tellur verflüchtigt worden, und in dem langen Halse des Kolbens kann auch nicht der geringste Anflug von sublimirtem Tellur wahrgenommen werden; die Farbe der Flamme des ausströmenden Wasserstoffgases verändert sich während des ganzen Versuchs nicht, und erhält keine grünliche Färbung.

Hr. Finkener erhielt auf diese Weise aus 0,642 Grm. tellurichter Säure (in welchen 0,5138 Grm. Tellur enthalten sind) 0,510 Grm. Tellur oder 99,39 Proc. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit konnten noch durch schweflichte Säure

0,009 Grm. Tellur oder 1,75 Proc. gefällt werden. Es ergab sich hierbei also ein Ueberschufs an Tellur.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Tellurkaliums durch die geringste Menge von atmosphärischer Luft mufs daher die Reduction der oxydirten Tellurverbindungen vermittelst Cyankaliums und Wasserstoffgas, wenn man genaue Resultate erhalten soll, nicht in einem Porcellantiegel sondern nur in einem Glaskolben mit einem langen Halse auf die so eben erörterte Weise ausgeführt werden.

Wenn man fein zertheiltes metallisches Tellur mit einer Lösung von Cyankalium kocht, so löst es sich, jedoch nur in sehr geringer Menge, auf. Während man durch Schmelzen des Tellurs mit Cyankalium nur Tellurkalium erhält, enthält diese Lösung in der That Tellurcyankalium. Durch atmosphärische Luft wird aus der Lösung kein metallisches Tellur abgeschieden, wohl aber durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, und hat man die Lösung nicht lange beim Zutritt der Luft stehen lassen, so wird durch die Chlorwasserstoffsäure alles Tellur abgeschieden. Leitet man indessen durch die Lösung sehr lange atmosphärische Luft, so bleibt sie zwar klar, aber das Tellurcyankalium ist nach und nach in tellurichtsaures Kali verwandelt worden. Man erhält dann durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure kein metallisches Tellur, sondern nur eine Ausscheidung von tellurichter Säure, welche sich in einer gröfseren Menge von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auflöst.

Da das Tellur nur in sehr kleiner Menge durchs Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium sich auflöst, so ist diese Eigenschaft des Tellurs zu analytischen Zwecken nicht füglich zu benutzen.

Reduction der oxydirten Tellurverbindungen durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Man kann die oxydirten Verbindungen des Tellurs in Tellurkalium verwandeln (aus dessen Lösung das Tellur mit so grofser Leichtigkeit geschieden werden kann) wenn man dieselben mit kohlensaurem Alkali mengt und das Ge-

menge in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Die geschmolzene Masse löst sich ebenfalls im Wasser mit weinrother Farbe auf, und hat alle Eigenschaften des durch Cyankaliums erzeugten Tellurkaliums.

Um auf diese Weise die oxydirten Tellurverbindungen zu zersetzen, und das Tellur aus ihnen vollständig abscheiden zu können, werden dieselben mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali gemengt. Man wendet dazu ein Gemenge von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron wegen seiner leichten Schmelzbarkeit an. Zu diesem Gemenge fügt man noch ein ungefähr gleiches Gewicht von gepulvertem und schwach geglühtem Chlorkalium oder Chlornatrium hinzu, und mengt alles in einem Tiegel von Porcellan wohl durch einander. Nachdem man das Ganze noch mit einer Schicht von vorher schwach geglühtem Chlorkalium oder Chlornatrium bedeckt hat, wird es, während man Wasserstoffgas in den Tiegel leitet, wie in dem früher von mir beschriebenen Apparat [1]), bei ziemlich starker Hitze geschmolzen. Besonders nothwendig ist es, dafs das Wasserstoffgas ununterbrochen, besonders aber während des Erkaltens gut zuströmt.

Nach dem vollständigen Erkalten wird die geschmolzene Masse in vielem Wasser gelöst, und durch die Lösung ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft geleitet, bis das Tellur sich vollständig ausgeschieden hat.

Der Versuch kann nicht in einem Glaskolben angestellt werden, denn das Gemenge schmilzt erst bei einer weit höheren Temperatur als das Cyankalium, so dafs das Glas durch das schmelzende kohlensaure Alkali sehr stark angegriffen und zersetzt werden würde. Man fügt das alkalische Chlormetall hinzu, theils um das Gemenge schmelzbarer zu machen, theils aber auch um zu bewirken, dafs die Glasur des Porcellantiegels mehr gegen die Einwirkung des schmelzenden kohlensauren Alkalis geschützt werde. Dennoch aber ist die Tiegelmasse angegriffen und beim Auflösen

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.

der geschmolzenen Masse in Wasser lösen sich gewöhnlich kleine Porcellanstücke ab. Man mufs deshalb vor dem Versuche den Porcellantiegel genau wägen, und nachdem nach dem Versuche die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst worden, wägt man nach vollständiger Reinigung den Tiegel wieder. Der Verlust besteht in kleinen Porcellanstücken, welche mit dem ausgeschiedenen Tellur gemengt sind. Man wägt dieses, nachdem man es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet hat, und zieht von dem Gewichte desselben das der kleinen Porcellanstücke ab. Man verfährt also auf eine ähnliche Weise wie bei der Reduction des Schwefelwismuths durchs Schmelzen mit Cyankalium [1]). Löst man das Tellur in Salpetersäure auf, und bestimmt das Gewicht der nicht gelösten Porcellanstücke, so stimmt dasselbe genau mit dem Gewichtsverluste des Tiegels überein. Es hat sich also durch die Einwirkung des kohlensauren Alkalis noch keine Kieselsäure und Thonerde mit dem Alkali verbunden.

Der Verlust an Tellur beträgt bei diesem Versuche oft einige Procent und dieses Tellur findet sich gröfstentheils in der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit als tellurichtsaures Alkali. Es rührt diefs wohl vorzüglich davon her, dafs die tellurichte Säure etwas schwer und langsam vom Wasserstoffgas reducirt wird. Wird die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so kann aus der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure gefällt werden.

Diese Methode, das Tellur aus seinen oxydirten Verbindungen zu scheiden, steht der anderen Methode, diefs durchs Schmelzen mit Cyankalium in einem Kolben mit langem Halze zu bewerkstelligen, sehr nach; sie mufs indessen bei gewissen Trennungen des Tellurs benutzt werden.

Bestimmung der tellurichten Säure als Schwefeltellur.

Die tellurichte Säure kann aus ihren verdünnten Lösungen in Chlorwasserstoffsäure und selbst in Salpetersäure durch Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefeltellur voll-

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 137.

ständig gefällt werden. Trocknet man dasselbe bei einer Temperatur von etwas unter 100°, so kann man aus der Menge desselben sehr genau auf die Menge des Tellurs in der Lösung schliefsen. Die salpetersaure Lösung der tellurichten Säure mufs frei von salpetrichter Säure seyn.

Wenn man indessen nicht von der vollkommnen Reinheit des Schwefeltellurs überzeugt ist, so kann man auf die Weise seine Zusammensetzung am besten bestimmen, dafs man es im trocknen oder im feuchten Zustande mit dem Filtrum in einen Kolben bringt, darin mit sehr wenigem Wasser übergiefst, so dafs dasselbe das Schwefeltellur kaum bedeckt, und dann einen langsamen Strom von Chlorgas hineinleitet. Es ist zweckmäfsig das Gas in ein zweites Glas abzuleiten, das Wasser enthält. Es löst sich das Tellur sehr leicht durch das Chlorgas in dem wenigen Wasser auf, und auch der Schwefel oxydirt sich nach einiger Zeit vollständig. Man kann denselben abscheiden, wenn er von ganz gelber Farbe ist, ihn mit den Ueberresten des Filtrums abfiltriren, und mit Wasser auswaschen, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Zweckmäfsiger indessen ist es, die vollständige Oxydation des Schwefels zu bewirken, da derselbe noch etwas Tellur umschliefsen könnte. Wenn das Chlorgas sehr schnell hinzugeleitet worden ist, so kann das abgeleitete Chlorgas etwas Tellurchlorid wegführen, das sich indessen in dem Wasser des zweiten Glases auflöst.

Nachdem die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt worden ist, wird sie erwärmt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht. Es ist zweckmäfsig dann noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, um zu sehen, ob dadurch von Neuem ein Chlorgeruch entsteht. Die Lösung enthält nämlich Tellursäure, die erst vollständig in tellurichte Säure verwandelt werden mufs, wenn man in der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure abscheiden will.

Bestimmung der tellurichten Säure in ihren Lösungen durch Abdampfen.

Ist tellurichte Säure in anderen Säuren, namentlich in Salpetersäure gelöst, so kann sie auf die Weise bestimmt werden, dafs man die Lösung im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse in einem Platintiegel erhitzt. Schon Berzelius hat sich dieser Methode bei der Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs bedient, indem er eine bestimmte Menge von Tellur in Salpetersäure auflöste, die Lösung bis zur Trocknifs abdampfte, und den Rückstand erhitzte.

Man mufs die abgedampfte tellurichte Säure bis zu ungefähr 200° erhitzen, bei welcher Temperatur sie noch nicht schmilzt. Erhitzt man bei einer niedrigeren Temperatur, so wird die Salpetersäure aus der tellurichten Säure nicht vollständig fortgetrieben und man erhält eine gröfsere Menge von tellurichter Säure, als man erhalten sollte.

Ist die tellurichte Säure in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so kann diese vermittelst Salpetersäure zerstört und verflüchtigt werden, und man kann die Menge der tellurichten Säure genau bestimmen, wenn man die Lösung mit einem Zusatze von Salpetersäure im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse mit Salpetersäure befeuchtet, und wiederum abdampft, worauf man sie dann bis ungefähr zu 270° erhitzt, bei welcher Temperatur sie noch nicht bis zum Schmelzen gebracht werden kann.

Hr. Finkener behandelte 1,231 Grm. metallisches Tellur, welche 1,539 Grm. tellurichter Säure entsprechen mit so viel Salpetersäure, dafs wohl eine Oxydation aber keine Lösung erfolgte. Das Ganze wurde im Wasserbade bis zur Trocknifs abgedampft, und bei 120° getrocknet. Die tellurichte Säure enthielt noch metallisches Tellur, sie wog 1,518 Grm. oder 98,64 Proc. Ein Zusatz von Salpetersäure womit sie wiederum bis zur Trocknifs abgedampft wurde, konnte auch keine vollständige Oxydation hervorbringen.

Es wurde deshalb Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hinzugesetzt und das Ganze zur Trocknifs abgedampft. Bis zu 120° erhitzt wog die tellurichte Säure 1,596 Grm. oder 103,70 Proc.; ihr Gewicht verminderte sich aber durchs Erhitzen bis zu ungefähr 200° bis zu 1,543 Grm. (100,26 Proc.).

Auch selbst wenn in der Lösung der tellurichten Säure Schwefelsäure enthalten ist, so kann die tellurichte Säure durch Abdampfen und Erhitzen der trocknen Masse sehr gut und genau ihrem Gewichte nach bestimmt werden. Es entweicht indessen die Schwefelsäure erst bei einer ziemlich hohen Temperatur vollständig von der tellurichten Säure. Es gehört dazu die Hitze des schmelzenden Zinks, bei welcher man die tellurichte Säure kurze Zeit im schmelzenden Zustand erhalten mufs. Es verflüchtigt sich dabei noch keine tellurichte Säure. Die Schwefelsäure treibt übrigens die Chlorwasserstoffsäure aus der tellurichten Säure aus, ohne dafs sich etwas davon als Tellurchlorid verflüchtigt.

Ist in einer Lösung Tellursäure enthalten, so fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, und dampft im Wasserbade ab, wodurch die Tellursäure zu tellurichter Säure unter Chlorentwicklung reducirt wird. Ehe die Messe trocken geworden ist, fügt man Salpetersäure hinzu, und verfährt auf die so eben beschriebene Weise, um die richtige Menge der tellurichten Säure zu erhalten, aus welcher man die der Tellursäure berechnet. Auf diese Weise kann man verfahren, wenn man metallisches Tellur oder Schwefeltellur in Wasser durch Chlorgas aufgelöst hat; in dieser Lösung ist das Tellur als Tellnrsäure enthalten.

Trennung des Tellurs von andern Metallen.

Es gelingt nicht, das Tellur von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind, durch dieses Reagens zu trennen, obgleich das Schwefeltellur im Schwefelammonium auflöslich ist. Auch wenn man die Tellurmetalle oder die Verbindungen der Säuren des

Tellurs mit den Oxyden der Metalle mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Alkali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wird gewöhnlich nicht alles Tellur gelöst, sondern es bleibt etwas davon bei den ungelösten Schwefelmetallen. Schon vor sehr langer Zeit hat mein Bruder bei der Analyse des Tellurbleis das Blei vom Tellur nicht vollkommen durch Schwefelammonium trennen können [1]).

Es wurden mehrere Metalle und deren Oxyde in Verbindung mit Tellur und mit tellurichter Säure theils in Lösungen durch Schwefelammonium, theils auf trocknem Wege auf die so eben angeführte Weise zu trennen gesucht; die Trennung war aber nie eine vollständige. Es löst sich zwar in der Lösung des alkalischen Schwefelmetalls viel Schwefeltellur auf; aber das ungelöste Schwefelmetall enthält noch Tellur, und oft in bedeutender Menge. Ich will hier nur erwähnen, dafs als reines Tellursilber, $AgTe$, mit Schwefel und kohlensaurem Natron, und zwar wiederholt zusammen geschmolzen wurde, bei der Behandlung mit Wasser Schwefelsilber zurückblieb, das beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich nicht in reines Silber verwandelte. Das reine Schwefelsilber wird nämlich beim Glühen durch Wasserstoffgas vollständig in Silber verwandelt, während das Tellursilber dadurch nicht verändert wird. 0,524 Grm. reines Tellursilber, welche 0,329 Grm. Silber enthalten, wurden nach der Auflösung in Salpetersäure mit Schwefelammonium behandelt. Das unlösliche Schwefelmetall in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht wog 0,385 Grm. Es sah nicht wie reines Silber aus, sondern bildete eine schwarze Kugel, umgeben von einem schwarzen Pulver. Dieser Rückstand betrug also 73,47 Proc., während im Tellursilber nur 62,73 Proc. Silber enthalten sind. Er wurde mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron geschmolzen, verlor aber dadurch nur wenig Tellur, denn der im Wasser unlösliche

1) Pogg. Ann. Bd. 18, S. 70.

Rückstand wog nach dem Glühen im Wasserstoffgasstrome 0,382 Grm.

Man mufs daher in den meisten Fällen in Lösungen die tellurichte Säure durch schweflichte Säure von den Metalloxyden zu trennen suchen, mit welchen dieselbe verbunden war. Bei der Untersuchung der Tellurmetalle bedient man sich am zweckmäfsigsten des Chlorgases, um das flüchtige Chlortellur von den nicht flüchtigen Chlormetallen zu trennen.

Trennung des Tellurs vom Schwefel.

Die Bestimmung des Tellurs in seiner Verbindung mit Schwefel, wenn man zugleich die Menge des letzteren auch finden will, geschieht auf die Weise, dafs man sie mit Cyankalium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Es ist immer am besten, die Operation in einem Kolben mit langem Halse auf die früher beschriebene Weise vorzunehmen. Die vollständig erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt, und das Tellur durch atmosphärische Luft ausgefällt. Auf dieselbe Weise wird aus oxydirten Verbindungen des Tellurs und des Schwefels das Tellur abgeschieden.

Schwieriger indessen ist nun die Bestimmung des Schwefels. Durchs Schmelzen mit Cyankalium wird derselbe theilweise in Rhodankalium verwandelt. Es bildet sich zugleich Schwefelkalium, und unterschweflichtsaures Kali, dessen Bildung mehr vermieden wird, wenn das Schmelzen im Wasserstoffgasstrome stattfindet. Wenn man eine hinreichende Menge von Cyankalium (die zehnfache Menge) anwendet, so hat man nicht zu befürchten, dafs sich ein höheres Schwefelkalium bilde, aus dessen Lösung in Wasser durch Einfluſs der atmosphärischen Luft sich Schwefel absetzt, und mit dem zugleich abgeschiedenen Tellur sich mengt.

Nachdem das Tellur durch Filtration abgeschieden worden ist, wird zu der Lösung Kalihydrat hinzugefügt, und während sie erhitzt wird, Chlorgas hindurchgeleitet. Es

oxydirt sich dadurch aller Schwefel zu Schwefelsäure, welche als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Diese Methode giebt, mit Sorgfalt ausgeführt, genaue Resultate. Eine andere Methode der Trennung des Tellurs vom Schwefel ist die, dafs man die Verbindung beider mit der fünf- bis sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, und aus der Lösung der geschmolzenen Masse das Tellur durch atmosphärische Luft abscheidet. Man wählt der leichteren Schmelzbarkeit wegen ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, fügt auch noch Chlorkalium oder Chlornatrium, oder ein Gemenge von beiden hinzu, und bedeckt auch das Ganze damit. Das Schmelzen kann nur in einem Porcellantiegel geschehen. Durch die hinreichende Menge des kohlensauren Alkalis wird beim Schmelzen nur einfach Schwefelkalium erzeugt und es wird bei dem Ueberschufs des Alkalis aus der Lösung durch den Einflufs der atmosphärischen Luft kein Schwefel abgesondert oder als Schwefelwasserstoffgas verjagt; die Gegenwart des letzteren ist auch nicht im Mindesten durch den Geruch wahrzunehmen. Man wendet beim Schmelzen keine stärkere Hitze an, als zum völligen Schmelzen des Gemenges nothwendig ist, und setzt dieselbe eine Viertelstunde hindurch fort. Wenn der Porcellantiegel stark angegriffen worden ist, so verfährt man so, wie es öfters erörtert worden ist.

Nachdem aus der Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser das Tellur abgeschieden worden ist, wird, während sie erwärmt wird, Chlorgas hindurchgeleitet, um den Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren. Nachdem man durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure alles chlorsaure Alkali zerstört hat, wird die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz gefällt.

Man erhält nach dieser Methode nicht die ganze Menge des Tellurs, aus Gründen, die schon früher erörtert sind. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem man durch Schwefelsäure die Baryterde entfernt hat, erhält man durch schweflichte Säure die ganze

Menge des fehlenden Tellurs, welches als tellurichte Säure der Einwirkung des Wasserstoffs entgangen ist. Es ist hierbei noch nothwendig, die schwefelsaure Baryterde längere Zeit vor dem Filtriren mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren und diefs nach dem Glühen zu wiederholen.

Als Hr. Finkener auf die beschriebene Weise 0,504 Grm. tellurichte Säure (0,403 Grm. Tellur enthaltend) und 1,247 Grm. schwefelsaures Kali (in welchen 0,230 Grm. Schwefel enthalten sind) behandelte, erhielt er aus der Lösung der geschmolzenen Masse 0,386 Grm. Tellur, aus welcher aber nach der Lösung in Salpetersäure 0,016 Grm. Porcellanscherben ausgeschieden wurden; die Menge des Tellurs betrug also 0,370 Grm. oder nur 91,81 Proc. Es wurden ferner 1,728 Grm. schwefelsaurer Baryterde erhalten, welchen 0,238 Grm. Schwefel ensprechen, also 3,47 Proc. zu viel, was davon herrührt, dafs die schwefelsaure Baryterde nicht nach dem Glühen gereinigt worden war. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit werden durch schweflichte Säure noch 0,0305 Grm. Tellur abgeschieden, so dafs fast die ganze Menge des Tellurs, nämlich 0,4005 Grm. oder 99,38 Proc., wieder gewonnen wurden.

Die gewöhnliche Weise um Tellur vom Schwefel zu trennen, ist die, dafs man die Verbindung in Königswasser auflöst, oder so lange damit behandelt, bis der Schwefel von rein gelber Farbe zurückgeblieben ist, sodann aus der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt, aus der filtrirten Flüssigkeit die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und dann durch schweflichte Säure das aufgelöste Tellur niederschlägt. Die schwefelsaure Baryterde kann dann aber noch aufser salpetersaurer auch tellursaure und tellurichtsaure Baryterde enthalten.

Wenn bei der Untersuchung der Verbindungen des Tellurs und des Schwefels es nur darauf ankommt, die Menge des ersteren, und den letzteren durch den Verlust zu bestimmen, so kann man nach der Oxydation der Verbindung,

die man dann am besten durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure bewirkt, aus der Lösung, nachdem aus derselben das freie Chlor verjagt, und durch Chlorwasserstoffsäure alle Tellursäure in tellurichte Säure verwandelt worden ist, das Tellur unmittelbar durch schweflichte Säure fällen.

VI. *Ueber Verschiedenheit des Klanges (Klangfarbe); von Brandt* [1]).

Ueber die Ursachen, die bei gleicher Tonhöhe und Intensität die Verschiedenheit des Klanges (Klangfarbe) bedingen, steht noch so wenig fest, dafs auch der kleinste

1) Der nachfolgende Aufsatz ist von mir im Sommer 1855 in wenigen Tagen flüchtig hingeworfen, nicht um ihn zu veröffentlichen, sondern nur zu dem Zweck, um ihn Hr. Prof. Helmholz vorzulegen. Dieser Gelehrte sprach sich anerkennend darüber aus, und wies darauf hin, dafs seiner Meinung nach die Andeutung über den Zusammenhang der Klangfarbe mit den Vocallauten der interessantere Theil der Arbeit sey und eine nähere Untersuchung verdiene. Mehrere Jahre später, nachdem unterdessen seine geniale Arbeit über die Klangfarbe der Vocale bekannt geworden war, liefs er mir durch Hrn. Prof. Richelot sein Bedauern aussprechen, dafs ich den Aufsatz nicht veröffentlicht habe, und mich auffordern, es noch nachträglich zu thun. Diesem Wunsche komme ich hiermit nach. Wenn ich es vorgezogen habe, ihn in seiner ursprünglichen Fassung zu lassen, statt ihn umzuarbeiten, so hat dieſs darin seinen Grund, weil ich es für schwer, ja fast für unmöglich halte, jetzt über diese Dinge zu schreiben, ohne sich an Helmholz anzulehnen, und weil ich glaube, dafs wenn meine Arbeit überhaupt irgend ein Verdienst beanspruchen darf, dieſs darin gesucht werden müsse, dafs ich zu einer Zeit die Wahrheit geahnt habe, als es mir noch nicht vergönnt war, mich auf eine so competente Autorität zu stützen.

Ich behalte mir vor, auf einige der dort angedeuteten Fragen später ausführlich zurück zu kommen.

Insterburg im December 1860.

Beitrag hiezu vielleicht nicht ganz unerwünscht seyn dürfte. Ich meine, dafs als Ursache derselben die *Schwingungsform* des tönenden Körpers angesehen werden mufs, und dafs die Verschiedenheit derselben dem Ohr sich in den *mitklingenden Tönen* (Beitönen) zu erkennen giebt, und ich glaube diese beiden Behauptungen in einem speciellen Falle nachweisen zu können.

Da die Bewegung der das Ohr treffenden Lufttheilchen die Resultante seyn mufs der Bewegungen, die sie empfangen von der in unmittelbarer Nähe des tongebenden Körpers entstehenden Welle, so sieht man ein, wie eine Verschiedenheit der Schwingungsform von dem Ohr empfunden werden mufs. Da ferner jede nach einem Zeitintervall $2T$ periodisch wiederkehrende Bewegung nach der Fourier'schen Reihe zerlegt werden kann in periodische Partial-Bewegungen bestimmt durch Sinus- und Cosinus-Glieder, die nach Vielfachen von $\frac{t}{T}$ fortschreiten, so darf man, um auch die zweite Behauptung berechtigt zu finden, nur die beiden Hypothesen aufstellen:

1) dafs das Ohr im Stande sey, eine periodische Bewegung in ihre isochronen Theilbewegungen zu zerlegen;

2) dafs jedem Gliede $A \sin \frac{t}{T} h\pi$ oder $B \cos \frac{t}{T} h\pi$ in jener Reihe ein Ton entspreche von der Schwingungsdauer $\frac{2T}{h}$.

Was die erste Hypothese betrifft, so wird sie ja bekanntlich allgemein angenommen und findet sich bestätigt durch das Unterscheiden der einzelnen Töne eines Intervalls, so wie durch die Art, wie man an einer Sirene ein beliebiges Intervall $m:n$ erzeugen kann durch das Anblasen einer Reihe von Löchern, die so gestellt sind, dafs der eine Theil derselben die Kreisperipherie in m, der andere in n gleiche Theile theilt. Ueber die Zweifel, die von einer Seite (Seebeck) gegen die Richtigkeit der zweiten er-

hoben worden sind, weiter unten zum Schluſs noch einige Worte.

Dieſs vorausgesetzt sind in der Zahl der Beitöne, ihrer Intensität, den Verhältnissen ihrer Schwingungszahlen so mannigfaltige Elemente gegeben, daſs die Annahme, die Verschiedenheit der Klangfarbe könne zum gröſsern Theil von der Combination und Aenderung dieser Elemente abhängen, nicht so viel Unwahrscheinliches haben dürfte. Freilich wird der genaue Nachweis in den verschiedenen Fällen seine Schwierigkeiten haben. Zwar liefert die Theorie der elastischen Schwingungen für Stäbe, Scheiben, Glocken etc. andere Beitöne, als für Saiten oder Luftsäulen, und das Ohr findet dieſs auch bestätigt und wird gerne einen specifischen Unterschied des Klanges der Körper der ersten und zweiten Gruppe anerkennen, auch eine gewisse Aehnlichkeit des Klanges bei Körpern derselben Gruppe zugeben; aber eine genauere Bestimmung der Beitöne nach Zahl und Intensität, und ihre Abhängigkeit von der Schwingungsform kann, wenigstens für die erste Gruppe, weder die Rechnung liefern, noch dürfte es dem Ohr gelingen, aus dem Gewirre zum Theil vollständig unmusikalischer, irrationaler Intervalle die einzelnen Töne herauszuhören und verschiedene Klänge in Beziehung auf sie zu vergleichen.

Günstiger sind die Bedingungen bei schwingenden Saiten und Luftsäulen. Die Beitöne, deren Intervalle durch die Reihe der natürlichen Zahlen bestimmt werden, hört ein einigermaſsen geübtes Ohr sehr deutlich und unterscheidet sie leicht vom Grundton und von einander. Beim Vergleichen von verschiedenen Saiten, z. B. Messingsaiten und Darmsaiten, stellt sich auch sehr leicht ein bedeutender Unterschied heraus in Beziehung auf die Intensität dieser Töne; bei letzteren nimmt sie schnell ab, so daſs man sie etwa nur bis zu den Tönen 7 bis 8 hören kann, bei ersteren unterscheidet man sie noch deutlich bis 13 etwa, und es scheint fast, als ob die Schwierigkeit, darüber hinaus die Töne zu hören, nicht sowohl in der geringen Intensität

derselben ihren Grund hat, sondern mehr in ihrer nahen Aufeinanderfolge, und man möchte diesem Gemisch von hörbaren aber nicht mehr unterscheidbaren hohen Tönen vielleicht nicht mit Unrecht den specifisch »metallischen« Klang der Saite zuschreiben. Auch bei schwingenden Luftsäulen findet etwas Aehnliches statt. An einer Orgel wird man bei Metallpfeifen und Holzpfeifen in Beziehung auf die Intensität der höhern Beitöne einen ähnlichen Unterschied wahrnehmen, wie zwischen Metall- und Darmsaiten (ein Register führt sogar die Namen Quintatoen, weil bei ihm die Quinte vorzugsweise laut mittönt). Interessanter dürfte die Erscheinung seyn, dafs ein ähnlicher Unterschied sich für die verschiedenen Vocale herausstellt, dafs bei *a* z. B. die oberen Töne viel deutlicher hörbar sind, als bei *u*. Da diese Unterschiede am besten durch den Contrast hervortreten, so kann man sich hiervon am leichtesten überzeugen, wenn man denselben Ton aushaltend von *u* zu *a* stufenweise ziemlich schnell übergeht, etwa *u*, *o*, å, *a*, wo es dann so scheinen wird, als ob neben dem Grundton leise die Intervalle eines Sept-Accordes aufwärts gebrochen mitklingen, was nicht etwa darin seinen Grund hat, dafs mit der Aenderung des Vocals die oberen Töne neu hinzutreten, sondern darin, dafs sie stärker werden; dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man eben so von *a* zu *i* übergeht, etwa *a*, *ae*, *e*, *i*, oder von *u* zu *i*: *u*, *o*, *a*, *e*, *i*. Die Untersuchungen Willis über Entstehung der Vocallaute werden hiermit wahrscheinlich übereinstimmen. Mir ist der Aufsatz jetzt nicht zur Hand, aber soviel ich mich entsinne bringt er an dem Tone eines gewöhnlichen Savart'schen Rades dadurch eine Vocal-ähnliche Modification hervor, dafs er die Zähne nicht an ein Kartenblatt, sondern gegen eine elastische Feder schlagen läfst, deren Schwingungen selbst einen Ton erzeugen. Natürlich wird dieser Ton mit seinen Beitönen nur in die Reihe der Beitöne des der Anzahl der Schläge entsprechenden Tones treten und gewisse davon verstärken oder auch die Reihe derselben um neue vermehren. Willis sagt selbst, dafs man die Reihe der

Vocale nur durch den Contrast erkenne, wenn man schnell nach einander die verschiedenen Federlängen entsprechenden Modificationen wahrnehme. Wahrscheinlich wird also die kleinste Länge der elastischen Feder dem Vocale *i*, die gröfste dem Vocale *u* entsprechen, und er hat die einzelnen Beitöne in ihrem Intensitätsverhältnifs nicht gehört, sondern nur den Totaleffect aufgefafst und ist dabei an die Analogie der Vocale erinnert worden.

Aber alle diese Thatsachen, auch wenn sie weiter verfolgt würden, können als Nachweis der anfangs aufgestellten Behauptung immer nur einen sehr bedingten Werth beanspruchen. Denn einmal ist hierbei immer die Rede gewesen von einem Stärker und Schwächer, und Intensitätsbestimmungen durch das Ohr bei Tönen verschiedener Höhe haben etwas sehr Mifsliches, besonders hier, wo es sich um Vergleichung schwacher Töne bei gleichzeitigem Erklingen eines starken handelt, und wo die Schwierigkeit also etwa dieselbe ist, als wollte man über die Intensitäten zweier Kerzenflammen im hellen Tageslichte entscheiden. Sodann aber erkennt man in allen diesen Fällen auch nicht die Abhängigkeit der Zahl und Intensität der Beitöne von der Schwingungsform, und allem Hören und Vergleichen fehlt die Leitung und Controle, die in andern Fällen die mathematische Formel gewährt.

Deshalb glaube ich, hat der folgende anspruchslose Versuch mehr Werth, weil die Abhängigkeit da klar vorliegt, und auch jene Intensitäts-Vergleichungen mehr Sicherheit haben, da das Ohr hierbei nicht über Stärker und Schwächer, sondern nur darüber entscheiden soll, ob einer jener Töne da ist oder nicht.

Man kann nämlich *bei derselben Saite* durch Aenderung ihrer Schwingungsform beliebige der mitklingenden Töne erscheinen und verschwinden lassen, und sich leicht davon überzeugen, dafs dadurch der Charakter des Tons (Klangfarbe) sich wesentlich ändert, und die Mittheilung dieser einfachen Erfahrung bildet eigentlich den Zweck dieser Zeilen.

Man überzeugt sich nämlich leicht, dafs der Klang einer Saite ein wesentlich verschiedener ist, wenn man sie an verschiedenen Stellen anschlägt oder zupft (aus der Gleichgewichtlage bringt und dann lösläfst, etwa wie beim Spielen der Harfe). Besonders fällt der hohle gleichsam *leere* Ton auf, den man erhält, wenn man sie gerade in der Mitte, und der scharfe *grelle* Ton, wenn man sie nahe am Ende anschlägt. Wenn man nun aufmerksamer auf diese Verschiedenheit wird, so merkt man, dafs bei allmähligem Aendern der Anschlagsstellen verschiedene von den Beitönen stärker oder schwächer werden, an einzelnen Stellen ganz verschwinden, dann aber wieder zum Vorschein kommen. Folgende kleine Rechnung soll eigentlich nur dem Versuche einige Anhaltspunkte gewähren.

Die Bewegung einer aus ihrer Gleichgewichtslage gebrachten, an beiden Enden befestigten, durch Spannung elastischen Saite, wenn man von ihrer Steifigkeit, Widerstand der Luft, Reibung an den Befestigungspunkten etc. absieht, ist durch die Differentialgleichung bestimmt

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

wo v die senkrechte Verrückung eines Theilchens der Saite aus ihrer Gleichgewichtslage ist, und diese selbst als x-Axe angenommen wird; (c^2 gegeben durch Spannung, Gewicht der Saite und Länge derselben).

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung läfst sich bekanntlich durch trigonometrische Reihen darstellen, die nach Sinus und Cosinus der Vielfachen des Arguments fortschreiten, falls man durch diese Reihe den Gränzbedingungen und dem Anfangszustande genügen kann. Diefs ist hier immer möglich, und für den Fall, dafs die Anfangsgeschwindigkeit $= 0$, die Anfangsverrückung aber eine gegebene ist, (die Anfangslage der Saite kann also eine beliebige Curve bilden) erhält man diese Reihe in folgender einfachen Form

$$v = \sum_{1}^{\infty} C_h \left[\sin\left(\frac{x}{L} + \frac{t}{T}\right) h\pi + \sin\left(\frac{x}{L} - \frac{t}{T}\right) h\pi \right]$$

wenn die Länge der Saite gleich L und $T = \frac{c}{L}$.

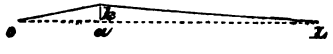
Die Anfangsgeschwindigkeit $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_0$ wird hier $= 0$, und die Anfangslage v_0 läfst sich ausdrücken durch die Reihe

$$v_0 = \sum_{1}^{\infty} C_h \sin \frac{x}{L} h\pi$$

in welcher C_h bestimmt ist durch die Formel

$$C_h = \frac{2}{L} \int_0^L v_0 \sin\left(\frac{x}{L} h\pi\right) dx.$$

Nehmen wir nun an, dafs die Anfangsverrückung eine solche ist, dafs die abgelenkte Saite die Form einer gebrochenen Linie annimmt, deren Scheitel in der Entfernung a vom Anfangspunkte um die Gröfse k von der Gleichgewichtslage entfernt ist, eine Annahme also, der sich der Versuch möglichst nahe bringen lassen wird, so ist in dem Intervall



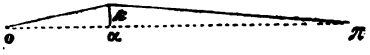
von 0 bis a .... $v_0 = \frac{k}{a} x$

» a » L .... $v_0 = \frac{k}{L-a} (L - x)$;

oder wenn wir gröfserer Einfachheit wegen die Längeneinheit so wählen, dafs $L = \pi$ wird, so ist in dem Intervall

von 0 bis α .... $v_0 = \frac{x}{\alpha}$

» α » π .... $v_0 = \frac{x}{\pi - \alpha} (\pi - x)$



und C_h ist jetzt bestimmt durch

$$C_k = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} v_0 \sin hx\, dx$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^{\alpha} \frac{x}{\alpha} . x \sin hx\, dx + \frac{2}{\pi}\int_{\alpha}^{\pi} \frac{x}{\pi-\alpha}(\pi - x)\sin hx\, dx$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^{\alpha} \frac{x}{\alpha} . x \sin hx\, dx + \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi-\alpha} \frac{x}{\pi-\alpha}(-1)^{k+1} x \sin hx\, dx$$

(wo im zweiten Gliede x statt $\pi - x$ gesetzt ist.)
Es ist aber

$$\int x \sin hx\, dx = -\frac{1}{h} x \cos hx + \frac{1}{h^2} \sin hx.$$

Also

$$\int_0^{\alpha} x \sin hx\, dx = -\frac{1}{h} \alpha \cos h\alpha + \frac{1}{h^2} \sin h\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\int_0^{\pi-\alpha} x \sin hx\, dx = -\frac{(-1)^k}{h}(\pi - \alpha)\cos h\alpha + \frac{(-1)^{k+1}}{h^2} \sin h\alpha (2).$$

Multipliciren wir (1) mit $\frac{2}{\pi} . \frac{x}{\alpha}$

» » (2) » $\frac{2}{\pi} . \frac{x}{(\pi-\alpha)} (-1)^{k+1}$

und reduciren, so erhalten wir

$$C_k = \frac{2x}{\alpha(\pi-\alpha)} \frac{\sin h\alpha}{h^2}.$$

Nun kann man aber annehmen, dafs durch diese Coëfficienten C_k oder ihre Quadrate die Intensitäten der den Schwingungszeiten $\frac{2T}{k}$ entsprechenden Töne gemessen werden. Es folgt also aus dieser Formel einmal, dafs mit wachsendem k C_k ziemlich schnell abnimmt, weshalb es erklärlich ist, dafs von einer gewissen Gränze ab die höhern Töne vom Ohr nicht mehr vernommen werden; sodann, dafs für ein kleines α diese Abnahme langsamer erfolgt,

als für ein gröfseres (weil der Zähler $\sin h\alpha$ alsdann für eine ganze Reihe von Tönen mit wachsendem h gröfser werden kann), woraus der scharfe, grelle Klang herrühren mag, den man hört, wenn man die Saite nahe dem Befestigungspunkte greift. (In der That hört man hier neben dem im Verhältnifs viel schwächern Grundton die Beitöne schärfer und in gröfserer Zahl, als mehr nach der Mitte der Saite hin.)

Endlich aber, was uns besonders wichtig ist, da diefs Resultat einer genaueren Prüfung unterworfen werden kann, wird

$$C_h = 0, \text{ wenn } \sin h\alpha = \pi$$

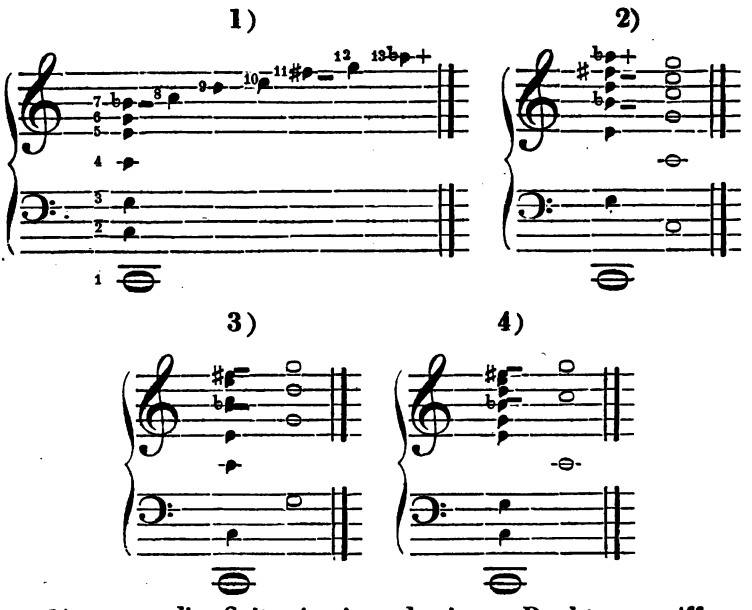
oder ein Vielfaches von π, und mit C_h wird auch gleichzeitig

$$C_{2h},\ C_{3h},\ C_{4h} \ldots\ C_{ph} = 0,$$

d. h. wenn α, die Entfernung der Anschlagsstelle vom Anfangspunkt, ein aliquoter Theil der Saitenlänge ist, diese also in einem Punkte gegriffen wird, der sie theilt in dem rationalen Verhältnisse $m : m_1$, so verschwinden von den Beitönen die den Schwingungszahlen μ, 2μ, $3\mu \ldots h\mu$ entsprechenden Töne, wenn $m + m_1 = \mu$ ist. Wenn die Saite also in der Mitte gegriffen wird, so verschwinden die den Zahlen 2, 4, 6, 8... entsprechenden Töne, und es bleiben nur die den Zahlen 1, 3, 5, 7... entsprechenden. Hauptsächlich aus dem Wegfallen der höheren Octaven ist wohl das eigenthümlich Leere und Hohle des Tons zu erklären; (er füllt sich, wenn man sich von der Mitte entfernt, d. h. die höheren Octaven 2, 4, 6... treten dann hinzu.).

Wird die Saite bei $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ ihrer Länge gegriffen, so fallen die den Zahlen 3, 6, 9, 12... entsprechenden Töne fort, und es bleiben hörbar nur 1, 2, 4, 5, 7, 8 und so fort.

Folgende Notenbeispiele mögen eine leichtere Uebersicht geben der mit dem Grundtone gleichzeitig hörbaren Beitöne:



1) wenn die Saite in irgend einem Punkte gegriffen wird, der sie in irgend einem irrationalen Verhältnisse theilt (oder in dem Verhältnifs $m:n$, wenn m und n so grofse Zahlen sind, dafs die ihnen entsprechenden Töne nicht mehr gehört werden),
2) wenn sie in der Mitte,
3) wenn sie bei $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ ihrer Länge,
4) wenn sie bei $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ ihrer Länge gegriffen wird.

Die mit ○ bezeichneten Töne sind die fortfallenden.

Was nun die Uebereinstimmung betrifft dieser aus der Formel für C_k abgeleiteten Resultate mit der Erfahrung, so ist diese so vollständig, als man es irgend erwarten kann. (Eigentlich habe ich sie auch zuerst durch Versuche gefunden und die Rechnung diente mir nur als Erklärung der Erscheinung). Bei schwachen Schwingungen sind die der Theorie nach fehlenden Töne gänzlich unhörbar; bei sehr starken Schwingungen stellt sich, wenn die Saite in der Mitte gegriffen wird, die Octave allmählich ein, obgleich nur sehr schwach, und zwar ist dieſs bei Metallsai-

ten mehr als bei Darmsaiten der Fall. Der Grund ist natürlich darin zu suchen, dafs in diesem Falle die Störungen, die durch Steifigkeit, Reibung an den Endpunkten etc. verursacht werden, zu bedeutend sind, als dafs sie in der Rechnung vernachlässigt werden dürften, und dafs sie den Bewegungszustand bald modificiren. Ueber den Versuch selbst bemerke ich noch, dafs es anfangs allerdings schwer seyn mag, die einzelnen mitklingenden Töne zu trennen und zu bestimmen. Man kann dem Ohr dadurch zu Hülfe kommen, dafs man, während die Saite schwingt, den einem bestimmten der Beitöne entsprechenden Schwingungsknoten berührt, wodurch man ja eigentlich nichts anderes thut, als dafs man die Schwingungen der andern Töne hemmt, und die relativen Ruhepunkte der diesem Ton zugehörigen Schwingungen zu absoluten macht; wenn man den Beiton so einzeln gehört hat, findet man ihn dann auch leichter aus der Menge heraus. Am schwersten ist wohl das Unterscheiden der nächst höhern Octave vom Grundton, weil man eigentlich keinen Ton ohne dieselbe hört. Wie schwach der Grundton ohne diese Verstärkung ist, kann man aus der Unbestimmtheit des Tones ersehen, den man in der Mitte der Saite erhält, und bei einem einigermafsen tiefen Tone wird das geübteste Ohr in Verlegenheit seyn, wenn die Höhe bestimmt werden soll, während diefs ganz leicht bei jedem andern Anschlagepunkt ist. Das Wegfallen der entsprechenden Töne wird man am leichtesten durch den Contrast merken, mit dem sie in der Nähe der entsprechenden Punkte wieder zum Vorschein kommen, besonders wenn man dazu nicht die Octaven wählt, sondern Quinte, Terz oder Septime (der Zahl 7 entsprechend, das Kirnberger'sche i), welche sich leichter vom Grundtone abheben.

In jedem Falle wird ein gutes Ohr bei einiger Uebung sich leicht in diese Töne hineinhören und alles Gesagte bestätigt finden. Diese Uebereinstimmung nun dürfte meiner Meinung nach ein nicht unwichtiger Beleg seyn für die Richtigkeit der zweiten oben aufgestellten Hypothese, dafs

wenn in der Reihe, durch welche der Bewegungszustand eines tönenden Körpers ausgedrückt wird, ein Glied

$$C_h \sin \frac{t}{T} h\pi \text{ oder } C_h \cos \frac{t}{T} h\pi$$

vorkommt, dieses Glied auch einem Ton entspricht von der Schwingungsdauer $\frac{2T}{h}$, dessen Vernehmbarkeit durchs Ohr bedingt seyn wird einmal durch den absoluten Werth von C_h und $\frac{2T}{h}$ (da Intensität und Tonhöhe gewisse Gränzen nicht überschreiten dürfen, um noch hörbar zu seyn), sodann aber hauptsächlich durch den relativen Werth von C_h im Verhältnifs zu den andern C's. Durch eine Reihe von Bänden der Poggendorff'schen Annalen zieht sich ein interessanter Streit zwischen Ohm, der diese Behauptung aufstellte, und Seebeck, der sie bekämpfte. Man wird von vornherein mehr geneigt seyn, Ohm Recht zu geben; denn da man zugeben wird, dafs *ein einziges* Glied obiger Form diesen Ton erzeugen würde, so ist nicht einzusehen, wie die Wirkung von 2, 3 oder mehr solchen Gliedern anders als durch Intensitätsverhältnisse von einem Intervall oder Accorde sich unterscheiden sollte, die das Ohr doch in seine einzelnen Töne zerlegt (anders als das Auge, das unter ähnlichen Bedingungen den Eindruck einer Mischfarbe erhält). Seebeck dagegen behauptet, dafs sehr wohl die ganze nach Vielfachen von $\frac{t}{T}$ fortschreitende Reihe einen einfachen Ton erzeugen könne, welcher der Schwingungsdauer $2T$ entspricht, da die ganze Reihe ja ebensogut wie das erste Glied derselben um $2T$ periodisch sey [1]), und sucht diefs daraus zu folgern, dafs er diese Töne an der Sirene nicht höre, oder wenn zuweilen, doch so schwach, dafs diefs mit Schlüssen unvereinbar sey, die er bei der

1) An einer anderen Stelle spricht er auch schon die Vermuthung aus, dafs von der Zahl der Glieder und den Werthen der Constanten die Klangfarbe abhängen könne; doch würde er meine Vermittlerrolle und die Behauptung, dafs *beide Recht haben*, wohl zurückgewiesen haben.

Ohm'schen Annahme aus anderen Umständen auf ihre Intensität glaubt machen zu müssen. Nun lassen sich aber gegen die Schlüsse erhebliche Einwendungen machen; ich höre aufserdem diese Beitöne auch an der Sirene sehr deutlich und kann durch eine einfache Versuchsreihe diese Beitöne beliebig stärker und schwächer hervortreten lassen [1]). Ich müfste also entweder annehmen, dafs diese Töne an einer schlechten Sirene viel deutlicher vernehmbar seyn müfsten, als an einer guten, was sehr unwahrscheinlich ist, oder dafs ich ein vorzugsweise gutes Gehör haben mufste, was mir leid wäre, weil dann das Interesse an diesen Fragen nur ein sehr vereinzeltes und die Hoffnung ihrer Erledigung nur eine geringe seyn würde.

VII. *Ueber die Depression des Quecksilbers in dem Barometer.*

Man sollte glauben, dafs nach den vorliegenden gründlichen Untersuchungen, über die Art der Einwirkung der Capillarität auf das Barometer kein Zweifel obwalten könne, und dennoch theilen sich in dieser Beziehung die Physiker in zwei Lager, wo der eine Theil nach Deluc die Angaben des Heber-Barometers für die richtigen annimmt, und die des Gefäfs-Barometers einer Correction unterworfen wissen will, während der andere Theil das Gegentheil be-

1) Wenn man nämlich die einen Ton bildende Löcherreihe einer Sirene in gleichen Intervallen unterbricht (indem man z. B. einzelne Löcher verklebt), so erscheint neben dem ursprünglichen Ton ein tieferer, dessen Schwingungsdauer der Zahl der Unterbrechungen entspricht, mit seinen Nebentönen. Dauert die Unterbrechung nur kurz, so ist der Grundton fast nicht zu hören, sondern nur die höhern Beitöne; vergröfsert man die Dauer der Unterbrechungen, so nimmt die Intensität der Beitöne ab, und der Grundton tritt deutlicher hervor.

hauptet. Da dieser Gegenstand für die vergleichenden Beobachtungen des Barometers von grofser Wichtigkeit ist, so wird es wohl erlaubt seyn, denselben hier besonders zur Sprache zu bringen, um wo möglich eine Vereinbarung der verschiedenen Ansichten zu bewirken. Eine historische Zusammenstellung der sich hierauf beziehenden Thatsachen, dürfte hierzu der geeignetste Weg seyn.

Im Jahre 1802 beschäftigte sich der damalige Hofphysikus Ciarci in Gieſsen vorzugsweise mit dem Auskochen der Barometer und Thermometer, weil er behauptete, dafs hiervon hauptsächlich ihre Uebereinstimmung abhänge. Er verfertigte namentlich zwei merkwürdige Barometer, welche wahrscheinlich noch heute in dem physikalischen Cabinet der Universität aufbewahrt werden. Diese Barometer endeten oben in drei Arme, wovon der eine sehr weit, der mittlere von der gewöhnlichen Weite der Barometer, und endlich der dritte die Weite einer Thermometerröhre hatte. Beide wurden mit Quecksilber angefüllt, wonach in beiden das Quecksilber in dem weiten Arme am höchsten und so abnehmend in der engsten Röhre am niedrigsten stand; in allen war die Wölbung des Quecksilbers bedeutend. Das eine dieser beiden Barometer wurde nun sorgfältig ausgekocht, wobei die Höhen der Wölbungen sichtbar abnahmen; diese Operation wurde nun so lange fortgesetzt, bis die Oberfläche des Quecksilbers in den drei Armen ganz eben war, worauf das Quecksilber in denselben gleich hoch stand. Da ich zu jener Zeit in Gieſsen studirte und mit Ciarci sehr befreundet war, so war ich Zeuge aller dieser Operationen, und glaubte daraus schliefsen zu dürfen:

1) Dafs die Depression des Quecksilbers in dem oberen gut ausgekochten Schenkel des Heber- wie des Gefäfs Barometers gleich Null zu betrachten sey; dafs dagegen
2) der Unterschied zwischen dem Stand des Heber- und des Gefäfs-Barometers daher rühre, dafs die Depression des der freien Luft ausgesetzten Quecksilbers in dem kleineren Schenkel sehr viel bedeutender, als im obe-

ren Schenkel sey, und daher das *punctum a quo* im kleinen Schenkel zu tief stehe, weswegen die von der Luft getragene Länge der Quecksilbersäule der Heber-Barometer zu grofs angegeben werde.

Diese letztere Ansicht widersprach der damaligen allgemeinen Annahme, und ein junger Mann von meinem Alter durfte es freilich nicht wagen, damit öffentlich aufzutreten.

Nach meinem Abgang von der Universität im Jahr 1804 übernahm ich die trigonometrischen Bestimmungen der Situationskarte des Majors Haas, wobei ich ein ganz vorzüglich gearbeitetes Heber-Barometer von Loos in Büdingen mit mir führte, um die Höhen meiner Standpunkte zu bestimmen. Ich bekam hierdurch Gelegenheit verschiedene, übrigens ebenfalls sehr gut gearbeitete Gefäfs- und Heber-Barometer mit dem meinigen zu vergleichen, wobei sehr bedeutende Anomalien zum Vorschein kamen, welches mich veranlafste, wieder auf die von Ciarci zuerst angeregte Idee zurückzukommen. Da aus den Versuchen von Ciarci folgte, dafs die Depression in den Röhren von gleicher Weite durch das Auskochen, und die dadurch bewirkte *geringere Wölbung* vermindert werde, so erschien es mir nothwendig auch die Höhe der Wölbung zu berücksichtigen. Um letztere in die Rechnung einführen zu können, legte ich die bekannte Proportion $z : u = u : 2r - z$ zu Grunde, woraus der Radius der Kugel $r = \frac{u^2 + z^2}{2z}$ folgte. Ich nahm nun ferner an, dafs sich die Depressionen p und p^1 innerhalb der hier stattfindenden Gränzen, nicht blofs umgekehrt wie die Durchmesser der *Röhren*, wie damals allgemein angenommen wurde, sondern auch umgekehrt wie diese Radien der *Kugelflächen* verhalten, und erhielt daher folgende zweite Proportion

$$p : p^1 = r^1 : r$$

daher

$$pr = p^1 r^1.$$

Das Product der Depression und des betreffenden Radius der Wölbung, ist hiernach eine Constante, die aus Erfahrung bestimmt werden mufs.

Hätte man schon früher die Höhe der Wölbung bei den Depressionsbestimmungen des Quecksilbers beobachtet, so würde die Constante aus letzteren leicht gefunden werden können; da dieſs aber nicht der Fall war, so mufste diese Lücke auf andere Weise ausgefüllt werden.

Zu dem Ende wurden folgende Beobachtungen an verschiedenen nicht ausgekochten Röhren angestellt.

Halbmesser der Röhre.	Höhe der Wölbung.	Quotient.
1,9mm	0,8mm	0,42
2,2	0,9	0,41
2,6	1,1	0,42
3,7	1,4	0,38
6,25	2,0	0,32.

Bestimmen wir hienach durch Interpolation die Höhe der Wölbung für die verschiedenen von Cavendish angewendeten Röhren, so können wir daraus den Halbmesser der Wölbung des Quecksilbers in denselben berechnen, und mit Hülfe derselben und der beobachteten Depression die Constante $= rp$ bestimmen:

Halbmesser der Röhre	Höhe der Wölbung	Halbmesser d. Wölbung (r)	Depression d. Quecksilbers (p)	Constante (rp)
1mm	0,41mm	1,42mm	4,47	6,35
2	0,82	2,85	2,19	6,24
3	1,23	4,27	1,38	5,89
4	1,47	6,18	0,82	5,07
5	1,71	8,16	0,41	3,35

Man sieht hieraus, dafs das angewandte Verfahren nur für Röhren unter 6 Millimeter Durchmesser zulässig ist. Um aber auch dieses Resultat durch einige Versuche zu prüfen, liefs ich mir vom Mechanikus Loos in Büdingen mehrere kleine Apparate verfertigen, die folgende Einrichtung hatten.

Es wurden je zwei Glasröhren von verschiedenem Durchmesser unten communicirend mit einander verbunden, wovon die weitere an der Seite eine auf das Glas geätzte Theilung von $\frac{1}{3}$ Millimetern hatte; beide Röhren befanden

sich so nahe neben einander, dafs sich die auf der einen Röhre befindliche Theilung auf der anderen abspiegelte, so dafs die Höhe der Wölbungen, und der Unterschied zwischen den Höhen der beiden Quecksilbersäulen mit einer und derselben Theilung gemessen werden konnte. Nimmt man nun an, dafs sich die Depressionen umgekehrt wie die Radien der Wölbungen verhalten, so hat man folgende Proportion

$$p - p' : p' = r' - r : r'$$

hieraus folgt die Depression $p' = \frac{p-p'}{r'-r} r'$, wo $p - p'$ die Höhendifferenz der beiden Quecksilbersäulen bedeutet.

An dem noch vorhandenen Apparate ist die halbe Röhrenweite der weiten Röhre $u' = 2{,}6^{mm}$ und die der engen Röhre $u = 1{,}9^{mm}$. Die Höhe der Wölbung in der weiten Röhre $z' = 1{,}1^{mm}$ und in der engen Röhre $z = 0{,}8^{mm}$, und endlich $p - p' = 0{,}6$.

Hieraus folgt für die weite Röhre $r' = 3{,}62$ und für die enge Röhre $r = 2{,}66$.

Mit diesen Angaben erhält man

1) die Depression in der weiten Röhre nach obiger Formel $p' = 1{,}66$,
2) die Depression in der engen Röhre $p = 2{,}26$,
3) die Constante $pr = p'r' = 6{,}01 = A$.

Diese Constante stimmt sehr nahe mit dem obigen, aus den Beobachtungen von Cavendish erhaltenen mittleren Resultat überein; soviel ich mich erinnere, habe ich jedoch früher $A = 6{,}25$ bei meinen Rechnungen zu Grunde gelegt. Hiernach erhält man die Depression des Quecksilbers für jede andere Glasröhre, deren Durchmesser nicht mehr als 6 Millimeter beträgt, durch die Formel:

$$p = \frac{6{,}25}{r} = \frac{12{,}5\,z}{u^2 + z^2}.$$

Nach dieser Formel verhält sich die Depression des Quecksilbers in Glasröhren von gleichem Durchmesser nahe *direct* wie die Höhe der Wölbung; wenn daher für *unausgekochte* Röhren die Wölbung und die Depression bekannt

ist, so kann daraus für jede andere Höhe der Wölbung, in ausgekochten Röhren von gleichem Durchmesser, die Depression gefunden werden.

Zur Erläuterung des Gebrauchs dieser Formel führe ich ein Beispiel an, welches in gewisser Beziehung von besonderem Interesse ist. Im Jahr 1809 erhielt ich nämlich den Auftrag, den grofsen geodätischen Operationen beizuwohnen, welche am Oberrhein und in den Vogesen unter der Leitung der Obersten Henry und Tranchot von Officieren des *corps impérial des ingénieurs géographes* ausgeführt wurden. Ich führte natürlich mein Lieblings-Instrument, ein vortreffliches Heberbarometer von Loos in Büdingen, überall mit mir und beobachtete dasselbe auf allen Stationspunkten, um die Resultate dieser Beobachtungen mit den trigometrischen Höhenbestimmungen durch den Borda'schen Kreis zu vergleichen. Capitain Delcros mit dem ich gemeinschaftlich arbeitete, war ein höchst wissenschaftlich gebildeter Officier; ich theilte ihm natürlich meine Ansichten über die geodätischen Beobachtungen und Rechnungen, sowie über die Depression im Barometer mit, welche sämmtlich so ziemlich mit den in Frankreich damals geltenden Ideen im Widerspruch standen und unter uns zu den lebhaftesten Debatten Veranlassung gaben, von welchen Delcros in der *Bibliothèque universelle* (*Tome VIII, p.* 8) selbst spricht.

Am 11. August 1809 reisten wir, Capitain Delcros und ich, nach Strafsburg, um mein Heberbarometer mit dem Gefäfsbarometer des Hrn. Professors Herrenschneider zu vergleichen, welcher es übernommen hatte, die correspondirenden Beobachtungen zu liefern. Das Mittel aus mehreren Lesungen gab folgendes Resultat:

Am 11. Aug. 1809. Morgens 10 Uhr. Thermometer R. = 18°.

Barometer des Hrn. Prof. Herrenschneider	= 27″ 8,60‴
das meinige	= 27 8,82
Unterschied	= 0,22‴.

Das Barometer des Hrn. Prof. Herrenschneider war von Ciarci gut ausgekocht, und hatte eine sehr flache

Wölbung, so dafs man die Depressionen im oberen Schenkel und dem unteren ziemlich weiten Gefäfs als gleich ansehen konnte, weswegen eine Correction hier nicht nöthig war. Dagegen war die gleichzeitig beobachtete Höhe der Wölbung im oberen Schenkel meines Barometers 0,7 Millimeter und im unteren Schenkel = 1,0 Millimeter, und der Halbmesser der beiden sorgfältig calibrirten Schenkel betrug 2,2 Millimeter. Hieraus erhält man folgende Depressionen:

I. Oberer Schenkel.	Unterer Schenkel.	
$u^2 = 4{,}84$	$u^2 = 4{,}84$	$A = 6{,}25$
$z^2 = 0{,}49$	$z^2 = 1{,}00$	I $= 1{,}64^{mm}$
$u^2+z^2 = 5{,}33$	$u^2+z^2 = 5{,}84$	II $= 2{,}14$
$2Az = 8{,}75$	$2Az = 12{,}50$	I $-$ II $= 0{,}50$

$$\text{Depression I.} = \frac{2Az}{u^2+z^2} = \frac{8{,}75}{5{,}33} = 1{,}64.$$

$$\text{II.} = \frac{2Az}{u^2+z^2} = \frac{12{,}50}{5{,}84} = 2{,}14.$$

Diese $\frac{50}{1000}$ Millimeter geben $\frac{22}{1000}$ Par. Linien, welches vollkommen mit obigem Unterschied beider Barometer übereinstimmt und beweist, dafs wenn wir auch unsere Barometer nicht unmittelbar mit einander verglichen hätten, wir doch durch die Anbringung der Depression an meinem Barometer übereinstimmende Resultate erhalten haben würden. Der berichtigte Stand meines Barometers ist nämlich hiernach $27'' 8{,}82''' - 0{,}22''' = 27'' 8{,}60'''$. Diese schöne Uebereinstimmung machte unseren Discussionen über diesen Gegenstand ein Ende, und Capitain Delcros war der erste, welcher sich gegen die frühere Annahme, dafs sich bei Heberbarometern die Depression im oberen und unteren Schenkel aufhebe, öffentlich aussprach. (*Bibliothèque universelle de Genève, Tome VIII, p. 9.*)

(Schlufs folgt.)

VIII. *Merkwürdige Erscheinung bei einem Sturm auf Helgoland; beobachtet von Dr. Ernst Hallier,*

Privatdocent der Botanik zu Jena.

So Glänzendes für die Erforschung der Luftströmungen im Grofsen bisher auch geleistet wurde, so schwierig ist sicherlich die Verfolgung derselben im Kleinen und Einzelnen; denn, wenn bei den Strömungen des Wassers die Flüssigkeit selbst oder darin schwimmende Körper die Richtung andeuten, so giebt es dagegen in der Luft nur in einzelnen Fällen derartige Kriterien, wie z. B. die Richtung umgeworfener Bäume, die Figuren, welche leichte Körper, Staub u. s. w. beschreiben. Um so eher wird jeder Beitrag zur Vergröfserung des Materials auf diesem kleinen Gebiet willkommen seyn.

Auf Helgoland geht unter den Insulanern die eigenthümliche Sage, man könne bei heftigstem Wind und Regen bisweilen am Rand des Felsens spazieren gehen, ohne nafs zu werden. Trotz der Betheuerungen der Wahrhaftigkeit, womit sonst glaubwürdige Leute diese Behauptung unterstützten, kam sie mir doch anfangs höchst lächerlich vor, bis ich mich während des heftigsten Sturms am 23. August v. J. von der Wahrscheinlichkeit durch den Augenschein überzeugte.

Die Insel Helgoland ist ein, in seiner gröfsten Längenausdehnung nach Nordwesten gerichtetetes, dreieckiges, nach Osten etwas geneigtes Felsplateau, an der senkrechten Südwestkante durchschnittlich 150 bis 190 Fufs über das Meer sich erhebend, welches, namentlich zur Fluthzeit, den Fufs der schroffen Felswand bespült. Am 23. August erhob sich ein gewaltiger Sturm aus Südwesten, so heftig, dafs er kleine Steine von der lockeren Felswand losrifs und auf das Plateau führte. Es war an jenem Tage unmöglich, einen Spaziergang über die Insel zu unternehmen, ohne wiederholt zu Boden geworfen zu werden, und nur, dicht an der

Felskante entlang gehend, gelang es mir, die Nordspitze zu erreichen: hier nämlich war fast völlige Windstille und man war an vielen Stellen in der merkwürdigen Lage, ringsum das furchtbare Gebrause des Sturmes zu vernehmen, ohne selbst davon berührt zu werden.

Die Erklärung der anfangs so überraschenden Erscheinung ist höchst einfach. Der Sturm brach sich mit Gewalt an der senkrechten Felswand, mufste daher aufwärts steigen und in einer grofsen Curve hoch über uns hinweg gehen.

Die Curvenströmung reifst natürlicherweise die Regentropfen mit sich fort, ebenso kleine Steine, welche ich vom Felsrand hinabschleuderte und die zu meiner Befriedigung in senkrechter Richtung wieder heraufstiegen und in einem grofsen Bogen auf die Mitte der Insel geführt wurden.

IX. *Ueber die Opacität der gelben Natronflamme für Licht von ihrer eigenen Farbe; von William Crookes.*

(*Phil. Mag. Ser. IV, Vol. XXI, p.* 55.)

In ihren merkwürdigen Untersuchungen über die Farben, welche gewisse Substanzen den Flammen ertheilen, in denen sie erhitzt werden [1]), beschreiben Kirchhoff und Bunsen gewisse Versuche, durch welche sie beweisen, dafs die hellen Linien, welche im Spectrum einer Weingeist- oder Gasflamme entstehen, wenn man Salze von Alkalien oder alkalischen Erden sich darin verflüchtigen läfst, *umgekehrt* werden, (d. h. sich in dunkle Linien verwandeln), sobald eine Lichtquelle, die hinreichend intensiv ist und ein continuirliches Licht giebt, hinter der gefärbten Flamme aufgestellt wird.

1) *Phil. Mag. Sér. IV, Vol. XX, p.* 89. (d. Ann. Bd. CX, S. 161.)

Bei einigen Untersuchungen über die Spectra künstlicher Flammen, welche ich gleichzeitig mit den HH. Kirchhoff und Bunsen unternahm, gerieth ich auf ein Paar Versuche, welche, indem sie die meisten der von ihnen erwähnten Thatsachen vollkommen bestätigen, Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen, weil sie leicht anzustellen und geeignet sind, mehren Personen auf einmal und ohne Hülfe irgend eines optischen Apparats die Phänomene in auffallender Weise zu zeigen. Zuvörderst ist die Atmosphäre des Zimmers oder vielmehr des Theils von demselben, worin der Versuch gemacht wird, mit Natronrauch zu imprägniren, indem man ein erbsengrofses Stück Natrium auf feuchtes Fliefspapier glühen läfst. Jede Flamme, sey sie von Gas, Weingeist, Talg u. s. w., die nun irgendwo in jenem Theile des Zimmers brennt, wird nun in entschiedener Weise die bekannte gelbe Natronfärbung zeigen; und wenn man nun aus einem gewöhnlichen Drahtgitter-Luft-Brenner (*wire-gauze-air-burner*) das Gas vollauf ausströmen läfst, giebt es eine gleichmäfsig helle gelbe Flamme von 1 Fufs Höhe und 3 Zoll Durchmesser.

Wenn nun eine kleinere Flamme vor dieser gröfseren vorübergeführt wird, so zeigt sich eine sonderbare Erscheinung. Diejenigen Theile derselben, welche gewöhnlich als hell gesehen werden, erleiden keine Veränderung, aufser der geringen Intensitäts-Schwächung, welche wegen ihres Standes vor einer breiten, aber nicht sehr hellen Lichtquelle vorausgesehen werden könnte; allein jenseits derselben erscheint ein scharf abgeschnittener und intensiv schwarzer schmaler Rand, der die sichtbare Flamme umgiebt und den sonderbaren Anblick gewährt, wie wenn die letztere von einem opaken Rahmen eingefafst wäre. Eine nähere Untersuchung zeigt, dafs dieser schwarze Rand nicht, wie ich anfangs vermuthete, in jenem äufseren Kegel liegt, in welchem die gelbe Natronflamme am deutlichsten gesehen wird, sondern in dem dunklen Raum unmittelbar ausseits des hellen Theils der Flamme, zum Beweise des Daseyns eines anderen unsichtbaren Dampfkegels. Die Flamme einer Talg-

kerze zeigte diese Erscheinung besser als die einer Wachs- oder Wallrathkerze, wahrscheinlich wegen ihrer geringeren Helligkeit. Eine kleine Weingeist- oder Gasflamme entspricht dem Zweck auch sehr gut, doch glaube ich, zeigt eine Talgkerze die Erscheinung am auffallendsten.

Die Thatsache, dafs der Kegel der gelben Natronflamme durchsichtig ist, der äufsere nicht leuchtende Raum aber vollkommen opak für dieselbe, hinter ihm befindliche Lichtart, scheint beachtenswerth zu seyn. Sie scheint zu zeigen, dafs die gelbe Flamme, welche durch die Gegenwart glühender starrer Theilchen einer Natriumverbindung verursacht wird, keine merkliche Absorptionswirkung auf Licht von ihrer eigenen Farbe ausübt, dafs aber, um diese Art von Opacität hervorzurufen, die Natriumverbindung nothwendig im Dampfzustand vorhanden seyn mufs. Ueberdiefs scheint sie zu beweisen, dafs dieser Dampf nicht nothwendig im metallischen Zustand zu seyn braucht; denn es läfst sich schwerlich voraussetzen, dafs ein so höchst verbrennlicher Dampf wie der vom Natriummetall in jenem Theil der Flamme zugegen seyn könnte, welcher die grofse Opacität besitzt. Dafs Sodasalze in der Temperatur einer Flamme leicht flüchtig sind, ist von Bunsen genügend erwiesen [1]). Dafs die Opacität sich nur in demjenigen Theil der äufseren Dampfhülle zeigt, welcher am Rande der Flamme liegt, und nicht in ihrer ganzen Ausdehnung, ist darin begründet, dafs ihre Dicke unzureichend ist, auf Strahlen, die winkelrecht hindurchgehen, eine merkliche Absorption auszuüben. Eine wahrnehmbare Wirkung findet nur statt, wenn sie als Tangente zum Rande der Flamme hindurchgehen und somit eine bedeutende Strecke des absorbirenden Mediums durchdringen.

1) *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. XVIII, p.* 513.

X. *Ueber die Berechnung des Brechungsquotienten, welcher einem gegebenen Gemische zweier Flüssigkeiten entspricht; von M. Hoek.*

Schon seit längerer Zeit findet sich in allen Handbüchern der Optik das Gesetz, dafs der Brechungsquotient der gasartigen Gemische aus den Brechungsquotienten der beiden zusammengebrachten Gase sich berechnen lasse. Beschäftigt mit einer theoretisch optischen Untersuchung über die astronomische Aberration des Lichtes, fand ich Veranlassung zu prüfen, in wie weit dasselbe Gesetz für Flüssigkeiten gelte, und ich habe gefunden, dafs es auch da, so weit sich bis jetzt beurtheilen läfst, in aller Strenge gültig ist.

Wenige Worte werden genügen, um anzudeuten, wie die Rechnung geführt werden mufs. Ich werde, der Einfachheit wegen, diese Auseinandersetzung sogleich an die Deville'schen Beobachtungen anschliefsen, deren Resultate ich dem *Lehrbuch der höheren Optik* von Dr. Aug. Beer (S. 429) entnehme.

Deville findet für Alkohol und Wasser bei 16° C.:

			Dichte	Index
gemischt im Verhältnisse von		1,0 : 0,0	0,796	1,3633
»	»	»	0,5 : 0,5	0,9275	1,3621
»	»	»	0,0 : 1,0	1,0000	1,3339

und die zweite Zahl der letzten Spalte soll hier theoretisch berechnet werden.

Nach der Fresnel'schen Hypothese ist die Dichtigkeit des in einem Medium vorhandenen Aethers gleich n^2, und der Theil, der im Medium fest gebunden ist, gleich $n^2 - 1$, wenn n der Brechungsquotient ist, und die Dichtigkeit im Raume gleich 1 gesetzt wird. Für Alkohol bei 16° ist die Dichtigkeit des festgebundenen Aethers also = 0,8586; für Wasser bei 16° also = 0,7792.

Die zusammengebrachten Volumina waren 0,6282 Vol. Alkol + 0,5000 Vol. Wasser = 1,1282 Vol. Vor der Con-

traction war die Dichte des Gemisches also 0,8864; bei der Beobachtung 0,9275; und die 1,1282 Volumina sind damit in Folge der Contraction auf 1,0782 Volumina reducirt.

Der in dem Gemische anwesende Aether ist deshalb:

Aether im Raume 1,0782	= 1,0782
festgebunden im Wasser (0,5) (0,7792) .	= 0,3896
festgebunden im Alkohol (0,6282) (0,8586)	= 0,5394
Zusammen in 1,0782 Volumina	2,0072
oder in 1 Volumen	1,8616.

Die Gleichung $n^2 = 1{,}8616$ giebt schliefslich für den Brechungsquotient des Gemisches $n = 1{,}3644$, nur 0,0023 verschieden von der Deville'schen Zahl.

Auf die ganze Beobachtungsreihe angewandt, giebt die Rechnung folgende Resultate:

Gemische.	Dichte.	Beob. n.	Berechn. n.	Unterschied.
1,0 Alk. + 0,0 W.	0,796	1,3633	1,3633	0,0000
0,9 » + 0,1 »	0,829	1,3653	1,3673	— 0,0020
0,8 » + 0,2 »	0,856	1,3662	1,3682	— 0,0020
0,7 » + 0,3 »	0,880	1,3651	1,3676	— 0,0025
0,6 » + 0,4 »	0,902	1,3633	1,3656	— 0,0023
0,5 » + 0,5 »	0,9275	1,3621	1,3644	— 0,0023
0,4 » + 0,6 »	0,944 [1])	1,3592	1,3591	+ 0,0001
0,3 » + 0,7 »	0,960	1,3544	1,3543	+ 0,0001
0,2 » + 0,8 »	0,972	1,3471	1,3474	— 0,0003
0,1 » + 0,9 »	0,984	1,3407	1,3402	+ 0,0005
0,0 » + 1,0 »	1,000	1,3339	1,3339	0,0000

Wie man sogleich sieht, ist ein gewisser systematischer Gang in den Zahlen der letzten Spalte nicht zu verkennen; und damit stellt sich die Frage, wo man die Ursache zu suchen habe. Ich glaube, diese liegt in den weniger genau bestimmten Dichten; denn sowie man der Rechnung genauere Zahlen zu Grunde legt, schwindet der systematische Gang, und die übrig bleibende Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung bekommen abwechselnde Zeichen.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer neuen Rechnung, worin die Zahlen der zweiten Columne die genau

1) Die Dichte ist von Deville nicht angegeben; die angenommene Zahl wurde durch Interpolation gefunden.

übereinstimmenden Beobachtungen von Gilpin, Meifsner, Gay-Lussac, Lowitz, Fownes, und Baumhauer und van Moorsel entnommen sind.

Gemische.	Dichte.	Beob. n.	Berechn. n.	Unterschied.
1,0 Alk. + 0,0 VV.	0,7942	1,3633	1,3633	0,0000
0,9 » + 0,1 »	0,8226	1,3653	1,3655	— 0,0002
0,8 » + 0,2 »	0,8485	1,3662	1,3662	0,0000
0,7 » + 0,3 »	0,8722	1,3651	1,3653	— 0,0002
0,6 » + 0,4 »	0,8956	1,3633	1,3639	— 0,0006
0,5 » + 0,5 »	0,9181	1,3621	1,3616	+ 0,0005
0,4 » + 0,6 »	0,9390	1,3592	1,3584	+ 0,0008
0,3 » + 0,7 »	0,9573	1,3544	1,3538	+ 0,0006
0,2 » + 0,8 »	0,9713	1,3471	1,3474	— 0,0003
0,1 » + 0,9 »	0,9839	1,3407	1,3402	+ 0,0005
0,0 » + 1,0 »	1,0000	1,3339	1,3339	0,0000

Die jetzt noch übrig bleibenden Unterschiede werden wohl am meisten den Beobachtungen, vielleicht einem kleinen Theile nach auch der Rechnung zur Last fallen.

Gleiches Resultat giebt eine andere Beobachtungsreihe von Deville, an Gemischen von Holzgeist und Wasser bei 9° C. angestellt, und deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit der theoretischen Rechnung verglichen sind.

Gemische.	Dichte.	Beob. n.	Berechn. n.	Unterschied.
1,0 H. + 0,0 VV.	0,807	1,3358	1,3358	0,0000
0,9 » + 0,1 »	0,8371	1,3405	1,3407	— 0,0002
0,8 » + 0,2 »	0,8619	1,3429	1,3433	— 0,0004
0,7 » + 0,3 »	0,8873	1,3452	1,3457	— 0,0005
0,6 » + 0,4 »	0,9072	1,3462	1,3461	+ 0,0001
0,5 » + 0,5 »	0,9232	1,3462	1,3449	+ 0,0013
0,4 » + 0,6 »	0,9429	1,3452	1,3445	+ 0,0007
0,3 » + 0,7 »	0,9576	1,3428	1,3423	+ 0,0005
0,2 » + 0,8 »	0,9709	1,3394	1,3396	— 0,0002
0,1 » + 0,9 »	0,9851 [1])	1,3380	1,3367	+ 0,0013
0,0 » + 1,0 »	1,0000	1,334	1,3340	0,0000

1) Wahrscheinlich mufs die Dichte 0,9851, statt der von Deville gegebenen Zahl 0,9751, gelesen werden, wie schon aus der blofsen Ansicht der Zahlen hervorgeht. Die Anwendung der ursprünglichen Zahl in der Rechnung giebt $n = 1{,}3338$, um 0,0042 verschieden von der beobachteten.

Aus dem Angeführten geht also hervor, dafs die Brechungsquotienten der flüssigen Gemische theoretisch mit grofser Annäherung berechnet werden können, und dafs die einzige Annahme, welche der ganzen Rechnung zu Grunde liegt, nämlich:

»*Die Dichtigkeit des in einem Medium festgebundenen Aethers ist* $n^2 - 1$, *wenn die Dichtigkeit des Aethers im Raume* 1 *ist*

sehr nahe richtig seyn mufs.

Mein Aufsatz über die Aberration des Lichtes, welcher bald erscheinen wird, enthält noch mehrere Belege dieser hypothetischen Annahme. Namentlich glaube ich darin nachgewiesen zu haben, dafs der theoretische Ausdruck für die Geschwindigkeit, womit die Lichtwellen von einem sich bewegenden Medium mitgerissen werden, ebenso sehr nahe richtig seyn mufs. Dieser Ausdruck, der bekanntlich $\varepsilon\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ ist für eine Geschwindigkeit ε des bewegten Mediums, stützt sich auf dem oben gegebenen $(n^2 - 1)$. Man wird sich erinnern dafs auch die von Fizeau mit dem *double tube d'Arago* angestellten Beobachtungen von Interferenz-Erscheinungen zur Befestigung des hypothetischen Ausdrucks $\varepsilon\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ geleitet haben.

Schliefslich mufs ich bemerken, dafs eine sehr genaue Bestimmung der Dichten, Mischungsverhältnisse und Brechungsquotienten verschiedener Gemische zweier Flüssigkeiten erlauben wird, den in diesen wenigen Seiten besprochenen Gegenstand weiter zu verfolgen. Eine Reihe solcher Bestimmungen hoffe ich hier in Kurzem anfangen zu sehen.

Utrecht, Sternwarte Zonnenborg d. 31. Januar 1861.

XI. *Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen.*

Ueber diesen Gegenstand las Hr. Magnus am 7ten dieses in der hiesigen Academie den zweiten Theil einer Abhandlung, deren erster bereits am 30. Juli v. J. vorgetragen wurde. Die Haupt-Ergebnisse der ganzen Untersuchung sind folgende.

1. Die Temperatur, welche ein Thermometer in einem von oben erwärmten Raume schliefslich annimmt, ist verschieden, wenn dieser Raum mit verschiedenen Gasen erfüllt ist.

2. Im Wasserstoff ist diese Temperatur höher als in allen übrigen Gasen.

3. In diesem Gase ist diese Temperatur auch höher als im leeren Raume, und je dichter das Gas angewendet wird, um so höher ist sie.

4. Das Wasserstoffgas leitet daher die Wärme ähnlich wie die Metalle.

5. In allen übrigen Gasen ist die Temperatur, welche das Thermometer schliefslich annimmt, niedriger als im leeren Raum und je dichter sie angewendet werden, um so niedriger fällt dieselbe aus.

6. Hieraus darf man indefs nicht schliefsen, dafs die Gase die Wärme nicht leiten, sondern nur dafs sie diefs in so geringem Maafse thun, dafs die Wirkung der Leitung durch das Hindernifs aufgehoben wird, das sie dem Durchgange der Wärme entgegen setzen.

7. Das auffallende Leitungsvermögen des Wasserstoffs zeigt sich nicht nur wenn dasselbe frei beweglich ist, sondern auch wenn es zwischen Eiderdaunen oder einer anderen losen, seine Bewegung hemmenden Substanz enthalten ist.

8. Alle Gase, auch das Wasserstoffgas, bieten ein Hindernifs für den Durchgang der Wärmestrahlen, und je mehr sie verdichtet sind, um so gröfser ist diefs Hindernifs.

9. Unter allen Gasen läfst die atmosphärische Luft und ihre Bestandtheile die Wärme am vollständigsten durch.

10. Der Durchgang der Wärme ist verschieden je nach der Quelle, von welches dieselbe kommt. Die von kochendem Wasser ausgehenden Strahlen zeigen die gröfsten Verschiedenheiten beim Durchgange durch verschiedene Gase.

11. Unter allen farblosen Gasen läfst das Ammoniakgas am wenigsten Wärme durch, nächst diesem das ölbildende Gas.

12. Durch Anwendung einer Röhre kann man die Wirkung der Wärmestrahlen wie die der Lichtstrahlen verstärken.

13. Die Beschaffenheit der Wand verändert das Verhältnifs in welchem die Wärmestrahlen durch die in der Röhre enthaltenen Strahlen hindurchgehen.

14. Diese Beschaffenheit der Wand verändert auch das Verhältnifs, in welchem die Strahlen durch die verschiedenen Gase hindurchgehen.

15. Es geht hieraus hervor, dafs die von verschiedenen Oberflächen reflectirten Strahlen von den Gasen mit verschiedener Leichtigkeit hindurchgelassen werden.

16. Das Wasserstoffgas läfst die Strahlen von den verschiedenen Wärmequellen stets weniger leicht als die atmosphärische Luft hindurch.

17. Die starke Erwärmung, welche ein in Wasserstoff befindliches Thermometer bei der Erwärmung von oben erfährt, beruht daher nicht auf einer gröfseren Fähigkeit dieses Gases die Wärme durchzulassen, sondern nur auf einem gröfseren Leitungsvermögen.

18. Das grofse Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs bietet einen neuen Beleg für das analoge Verhalten dieses Körpers mit den Metallen.

19. Auch die Elektricität leitet der Wasserstoff besser als die übrigen Gase.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1861. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXII.

I. *Ueber eine Legirung, welche als Widerstandsmaafs gebraucht werden kann; von Dr. A. Matthiefsen.*

Das von W. Weber [1]) vorgeschlagene absolute Widerstandsmaafs ist das beste und wird es wohl stets bleiben, aber seine Herstellung erfordert so viel Apparate und Raum sowohl, als Geschicklichkeit in Manipulationen, dafs der Gebrauch desselben die Mittel der meisten Experimentatoren übersteigt. Ich habe es daher für der Mühe werth gehalten, einige Legirungen zu prüfen, um zu sehen, ob ich nicht eine finden könnte

I) deren Widerstand derselbe bleibt, man mag sie aus absolut reinen oder käuflichen reinen Metallen darstellen: mit anderen Worten, eine solche Legirung, die von jedem Chemiker oder Probirer dargestellt werden kann, und immer dieselbe Leitungsfähigkeit besitzt;

II) deren Leitungsfähigkeit durch das Weichmachen nicht verändert wird;

III) deren Leitungsfähigkeit nicht viel variirt bei einer Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur;

IV) welche sich nicht ändert durch Aussetzen an die Luft.

Die grofse Schwierigkeit absolut reine Metalle zu erhalten, und die Erfahrung, dafs die geringsten Spuren von Unreinigkeit den elektrischen Widerstand der meisten Metalle wesentlich erhöhen, schliefst ihren Gebrauch als Nor-

1) Pogg. Ann. Bd. 82, S. 33.

malmaafs aus und macht es wünschenswerth, dafs man, statt wie bisher die Leitungsfähigkeit von Metallen, Legirungen etc. mit der des Silbers, Kupfers, oder, wie vor Kurzem vorgeschlagen wurde, Quecksilbers [1]) zu vergleichen, sie künftig mit der einer Legirung von den eben erwähnten Eigenschaften vergleichen könne. Die Legirung, die sich am besten zu einem Widerstandsmaafs für galvanische Ströme eignet, ist die von

2 Gewichtstheilen Gold [2])
1 » Silber,

denn wenn wir die Curve betrachten, die die Leitungsfähigkeit der Gold- und Silber-Legirungen [3]) darstellt, so finden wir einen Theil derselben fast geradlinig, d. h. zu der Legirung, welche 50 Vol.-Procent Gold enthält (welche den Mittelpunkt der geraden Linie bildet) darf man 1 oder 2 Proc. mehr oder weniger Gold hinzuthun, ohne ihre Leitungsfähigkeit irgendwie merklich zu ändern.

Um die erste Bedingung zu prüfen, habe ich die Legirungen in verschiedenen Ländern darstellen lassen, und ich bin den Herren zu vielem Danke verpflichtet, welche es unternahmen, sie darzustellen und zu besorgen.

Die folgende Vorschrift wurde gegeben:

Nimm 6 Grm. Probir- oder reinstes Gold
und 3 » » » » Silber

schmelze und gieſse es dreimal [4]) und ziehe es dann zu einem

1) Siemens, (Pogg. Ann. Bd. CX, S. 1). — Schröder van der Kolk, (Pogg. Ann. Bd. CX, S. 452). — Es ist zu bedenken, dafs der Gebrauch dieses Metalls als Norm dem folgenden wesentlichen Einwand unterworfen ist: dafs die Kupfer-Drähte- oder Platten, die in das Quecksilber tauchen, dieses nach einiger Zeit verunreinigen werden, und *da Spuren fremder Metalle* (0,1 *Proc. oder* 0,2 *Proc.*) *eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit des reinen Quecksilbers verursachen* (nicht, wie Siemens sagt, eine Zunahme), so würde es nothwendig werden, dasselbe oft zu erneuern, wodurch eine grofse Quantität chemisch reinen Metalles erfordert wird.

2) Dieſs entspricht nahezu gleichen Volumen Gold und Silber.

3) *Philos. Trans. f.* 1860.

4) Es würde besser gewesen seyn hinzuzufügen: schmelze mit etwas Borax und Salpeter.

Draht von ungefähr 0,5^{mm} Durchmesser. Der Draht mufs hart gezogen seyn.

Die Legirungen, mit denen experimentirt wurde, waren:

No. I: dargestellt aus reinem Gold und Silber von Hrn. R. Smith in Prof. Percy's Laboratorium, gezogen von einem Drahtzieher. Diese Drähte wurden in einem rothglühenden Tiegel weich gemacht;

No. II: gefertigt und gezogen in Brüssel, besorgt für mich von meinem Freunde Hrn. G. C. Foster, durch die Güte des Hrn. Prof. Stass, weich gemacht auf einem Drahtnetze über einer vierfachen Bunsen'schen Lampe.

No. III: gefertigt und gezogen in New-York, besorgt durch meinen Freund Hrn. C. M. Warren, weich gemacht ebenso wie No. II.

No. IV: gefertigt und gezogen in Paris, besorgt durch Hrn. Reuter. Dieser Draht wurde weich erhalten, es konnten daher keine Bestimmungen mit dem harten Drahte gemacht werden.

No. V: gefertigt und gezogen in Frankfurt, besorgt durch meinen Freund Dr. Dupré. Diese Drähte wurden auf einem Drahtnetze mit einer Bunsen'schen Glasbläserlampe weich gemacht.

No. VI: dargestellt und gezogen von einem Goldprobirer aus Probir-Gold und -Silber. Diese Drähte wurden weich gemacht ebenso wie No. II.

No. VII: dargestellt und gezogen von mir selbst, aus Probir-Gold und -Silber, welches Prof. Hofmann mir lieh. Weich gemacht wie No. II.

No. VIII: dargestellt und gezogen von mir selbst, aus reinem Gold und Silber. Weich gemacht wie No. II.

In Tabelle I sind die Werthe gegeben, welche für die Leitungsfähigkeit der obigen Legirungen gefunden wurden. Sie wurden verglichen mit der eines hart gezogenen Silberdrahts, dessen Leitungsfähigkeit bei 0° C. = 100 genommen ist.

Tabelle I.

No. der Legirung	hart.	Temp.	weich.	Temp.	Mittel auf 0° reducirt hart.	weich.
No. I.						
1. Draht	14,99	14,5	15,02	15,0	15,08	15,13
2. Draht	14,87	15	14,92	15,2		
Mittel	14,93	14,8	14,97	15,1		
No. II.						
1. Draht	14,98	9,8	15,02	10,0	15,06	15,14
2. Draht	14,95	9,6	15,04	10,4		
Mittel	14,96	9,7	15,03	10,2		
No. III.						
1. Draht	14,60	16,8	14,66	17,0	14,85	14,92
2. Draht	14,75	16,2	14,82	17,4		
Mittel	14,68	16,5	14,74	17,2		
No. IV.						
1. Draht	—	—	14,94	6,0	—	15,06
2. Draht	—	—	15,02	9,8		
Mittel			14,98	7,9		
No. V.						
1. Draht	15,02	8,5	15,06	9,0	15,09	15,14
2 Draht	14,99	9,2	15,03	9,8		
Mittel	15,00	8,8	15,04	9,4		
No. VI.						
1. Draht	14,87	14,8	14,82	16,0	14,99	15,00
2. Draht	14,79	17,2	14,86	15,0		
Mittel	14,83	16,0	14,84	15,5		
No. VII.						
1. Draht	14,94	14,0	14,99	16,2	15,07	15,16
2. Draht	14,91	16,2	14,97	17,2		
Mittel	14,92	15,1	14,98	16,7		
No. VIII.						
1. Draht	14,86	18,4	14,92	18,2	15,05	15,10
2. Draht	14,88	16,6	14,90	17,0		
Mittel	14,87	17,5	14,91	17,6		
Mittel aus allen Versuchen					15,03 = 100	15,08 = 100,3

Setzen wir das Mittel der Werthe bei 0° der harten Drähte = 100, so finden wir, wie Tabelle II zeigt, dafs die Unterschiede der Leitungsfähigkeiten der Legirungen sehr klein sind, in der That, dafs der gröfste nur 1,6 Proc. beträgt.

Tabelle II.

No. d. Legirung	hart	Differenz	weich	Differenz
I	100,3	+ 0,3	100,6	+ 0,3
II	100,2	+ 0,2	100,7	+ 0,4
III	98,8	— 1,2	99,2	— 1,1
IV	—	—	100,2	— 0,1
V	100,4	+ 0,4	100,7	+ 0,4
VI	99,7	— 0,3	99,8	— 0,5
VII	100,3	+ 0,3	100,8	+ 0,5
VIII	100,1	+ 0,1	100,4	+ 0,1

Die grofse Uebereinstimmung in den obigen Resultaten hat man theilweise dem Umstande zu verdanken, dafs der Draht sich so sehr gut zieht. Er zieht sich eben so gut, wenn nicht besser, als irgend ein Draht, den ich versucht habe.

Der Vergleichung wegen will ich in Tab. III die von verschiedenen Experimentatoren gefundenen Werthe für die Metalle geben, mit welchen die übrigen gewöhnlich verglichen werden.

Tabelle III.

	Becquerel[1])		Lenz[2])	Siemens[3])		Matthiefsen	
	hart	weich		hart	weich	hart	weich
Silber	100,0	107,0	100	100	108,8	100	110
Kupfer	95,3	97,8	73,3	89,7	95,2	99,5	102
Gold	68,9	70,0	58,5	—	—	78	80
Quecksilber	1,86		3,42 bei 18°,7	1,72		1,63 bei 22°,8	

Wo keine Temperatur angegeben ist, sind die Versuche bei 0° C. angestellt worden.

1) *Ann. chim. et phys. XVII* (1846) *p.* 242.
2) Pogg. Ann. Bd. 34, S. 418 und Bd. 45, S. 105,
3) A. a. O.

Ein Theil dieser Differenzen mag vom Silber herrühren, welches vielleicht in einigen Fällen nicht chemisch rein gewesen ist; aber wenn wir irgend ein anderes Metall als Einheit nehmen, so kommen wir zu keinem besseren Resultate.

Tabelle IV zeigt die Unterschiede zwischen harten und weichen Drähten. Die weichen leiten besser nach.

Tabelle IV.

	Becquerel	Siemens um	Matthiefsen u. Holzmann[1])
Silber	7 Proc.	8,8 Proc.	10 Proc.
Kupfer	2,6 »	6,1 »	2,5 »
Gold	1,6 »		2,6 »

Die Gold-Silber-Legirung jedoch variirt nur um 0,3 Proc.; ein neuer Grund, warum die Legirung von einem Jeden bereitet werden mag und doch dieselbe Leitungsfähigkeit hat.

Die folgenden Experimente zeigen die Wirkung einer erhöhten Temperatur auf die Leitungsfähigkeit dieser Legirung. Die Einzelheiten der Versuche, nebst dem angewandten Apparate, wird in Kurzem veröffentlicht werden in einer Arbeit von Dr. v. Bose und mir »über die Leitungsfähigkeit der Metalloïde, Metalle und Legirungen bei verschiedenen Temperaturen«. Unsere Resultate stimmen gegenwärtig nicht überein mit denen von Arndtsen und Siemens, welche fanden, dafs die Widerstände der meisten Metalle in geradem Verhältnisse zu den Temperaturen stehen; aber mit denen von Lenz, welcher die Leitungsfähigkeiten für verschiedene Temperaturen nach der Formel berechnete:

$$\lambda = x + yt + st^2,$$

wo x die Leitungsfähigkeit bei 0° C. und y und s Constanten sind. Ich darf auch erwähnen, dafs die Metalloïde beim Erwärmen besser leiten, im Gegensatz zum Verhalten der Metalle.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222.

Ein weicher Draht (No. I) wurde in einer Glasröhre im Wasserbade erhitzt (*a*) und darauf in einem Oelbade (*b*). Die Leitungsfähigkeit wurde bestimmt bei verschiedenen Temperaturen und die gefundenen Werthe sind in Tabelle V gegeben. Die für einen weichen Draht (No. V) gefundenen Werthe (*c*), beim Erhitzen im Oelbade, sind gleichfalls gegeben.

Tabelle V.

(*a*) Temp.	Leitungsfähigk.	(*b*) Temp.	Leitungsfähigk.	(*c*) Temp.	Leitungsfähigk.
0,4	= 15,053	9,1	= 14,954	6,1	= 15,088
19,5	= 14,854	30,9	= 14,728	33,3	= 14,798
41,3	= 14,626	53,5	= 14,501	51,6	= 14,607
60,6	= 14,431	71,4	= 14,325	73,3	= 14,391
82,7	= 14,219	95,1	= 14,094	96,7	= 14,162
100	= 14,052	69,4	= 14,342	73,3	= 14,391
79,3	= 14,251	47,9	= 14,550	51,4	= 14,609
59,1	= 14,453	30,8	= 14,730	31,7	= 14,814
39,3	= 14,647	10,5	= 14,939	10,3	= 15,039
17,9	= 14,865				
0,7	= 15,049.				

Der Durchmesser von (*a*) war 0,539^{mm}, seine Länge 683^{mm}; der von (*c*) 0,915^{mm} und seine Länge 987^{mm}. Indem wir das Mittel der beiden Temperaturen und Leitungsfähigkeiten nahmen und (nach der Methode der kleinsten Quadrate) die wahrscheinlichsten Werthe für x, y, z in der Formel $\lambda = x + yt + zt^2$ berechneten, wo λ die Leitungsfähigkeit bei t^0, x die bei 0^0, und y und z Constanten sind, fanden wir

für (*a*) $\lambda = 15{,}059 - 0{,}01077\,t + 0{,}00000722\,t^2$
» (*b*) $\lambda = 15{,}052 - 0{,}01074\,t + 0{,}00000714\,t^2$
» (*c*) $\lambda = 15{,}152 - 0{,}01098\,t + 0{,}00000774\,t^2$

Tabelle VI giebt das Mittel der beobachteten Leitungsfähigkeiten, nebst den nach den obigen Formeln berechneten, und die Differenzen beider.

Tabelle VI.

Temp.		Leitungsfähigkeit gefunden	berechnet	Differenz
		(*a*)		
0,6	=	15,051	15,053	— 0,002
18,7	=	14,860	14,860	0,000
40,3	=	14,637	14,638	— 0,001
59,8	=	14,442	14,441	+ 0,001
81,0	=	14,235	14,234	+ 0,001
100	=	14,052	14,054	— 0,002
		(*b*)		
9,8	=	14,946	14,947	— 0,001
30,8	=	14,729	14,728	+ 0,001
50,7	=	14,526	14,526	0,000
70,4	=	14,333	14,331	+ 0,002
95,1	=	14,094	14,096	— 0,002
		(*c*)		
8,2	=	15,063	15,063	0,000
32,5	=	14,800	14,803	— 0,003
51,5	=	14,608	14,608	0,000
73,3	=	14,391	14,389	+ 0,002
96,7	=	14,162	14,162	0,000

Wenn wir nun die Leitungsfähigkeit bei $0^\circ = 100{,}3$ setzen, welches das Mittel der beobachteten Leitungsfähigkeiten ist (s. Tabelle II), so finden wir

für (*a*) $\lambda = 100{,}3 - 0{,}07216\,t + 0{,}0000484\,t^2$
» (*b*) $\lambda = 100{,}3 - 0{,}07196\,t + 0{,}0000478\,t^2$
» (*c*) $\lambda = 100{,}3 - 0{,}07247\,t + 0{,}0000511\,t^2$

und indem wir das Mittel nehmen vom Mittel von (*a*) und (*b*) (die beide derselbe Draht sind) und (*c*), so finden wir die Leitungsfähigkeit des weichen Drahts bei verschiedenen Temperaturen

$$\lambda = 100{,}3 - 0{,}07226\,t + 0{,}0000496\,t^2$$

Der nächste Schritt war, die Leitungsfähigkeit harter Drähte für verschiedene Temperaturen zu bestimmen; aber hier stiefsen wir auf grofse Schwierigkeiten: wenn nämlich

ein harter Draht bis 100° erhitzt worden ist, so findet man gewöhnlich nach dem Erkalten eine andere Leitungsfähigkeit, und um übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es nöthig den Draht mehre Male zu erwärmen: die dann erhaltenen Werthe bleiben jedoch dieselben, wie oft man auch den Draht erwärmen mag, welches zeigt, dafs die Apparate und die Methode nicht fehlerhaft sind. Ob nach längerem Liegenlassen der Draht seine ursprüngliche Leitungsfähigkeit wieder erlange, ist ein Punkt der jetzt in Untersuchung steht. Mit weichen Drähten ist diefs auch der Fall, aber in viel geringerem Grade. Alle die obigen Drähte sowohl als die folgenden, wurden mehrere Male erhitzt, ehe übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Ich kann gegenwärtig nicht die Ursache dieses Verhaltens angeben, aber Dr. v. Bose und ich sind jetzt mit Experimenten darüber beschäftigt.

Harte Drähte der Legirungen No. V (*a*) und No. III (*b*) wurden erwärmt, (*a*) in einer Glasröhre, (*b*) im Oelbade. Die gefundenen Werthe sind in Tabelle VII gegeben.

Tabelle VII.

(*a*)		(*b*)	
Temp.	Leitungsfähigk.	Temp.	Leitungsfähigk.
0	= 15,075	14,3	= 14,870
20,9	= 14,858	35,6	= 14,608
46,5	= 14,605	50,8	= 14,460
76,4	= 14,318	67,6	= 14,300
100	= 14,094	98,1	= 14,011
71,6	= 14,370	70,4	= 14,275
51,4	= 14,566	54,4	= 14,426
23,8	= 14,838	35,2	= 14,613
0	= 15,075	14,1	= 14,824

Der Durchmesser von (*a*) war 0,616^{mm}, seine Länge 876^{mm}, dieselben Gröfsen von (*b*) 0,551^{mm} und 348^{mm}. Indem wir, wie vorher, das Mittel aus den beiden Temperaturen und Leitungsfähigkeiten nahmen und die Werthe x, y, z aus ihnen berechneten, fanden wir

für (*a*) $\lambda = 15{,}074 - 0{,}01012\,t + 0{,}0000329\,t^2$
» (*b*) $\lambda = 14{,}964 - 0{,}01011\,t + 0{,}0000410\,t^2$

Tabelle VIII giebt das Mittel der gefundenen Leitungsfähigkeiten und die nach den obigen Formeln berechneten, nebst ihren Differenzen

Tabelle VIII.

(*a*)

Temp.	Leitungsfähigkeit gefunden	berechnet	Differenz
0	= 15,075	15,074	+ 0,001
22,3	= 14,848	14,850	— 0,002
49,0	= 14,586	14,586	0,000
74,0	= 14,344	14,343	+ 0,001
100	= 14,094	14,095	— 0,001
	(*b*)		
11,7	= 14,847	14,847	0,000
35,4	= 14,610	14,611	— 0,001
52,6	= 14,443	14,443	0,000
69,0	= 14,287	14,286	+ 0,001
98,1	= 14,011	14,011	0,000

Indem wir die Leitungsfähigkeit bei $0^\circ = 100$ setzen, erhalten wir

für (*a*) $\lambda = 100 - 0{,}06714\,t + 0{,}0000218\,t^2$
» (*b*) $\lambda = 100 - 0{,}06753\,t + 0{,}0000274\,t^2$
Mittel $\lambda = 100 - 0{,}06733\,t + 0{,}0000246\,t^2$

welches zeigt, dafs eine Verschiedenheit stattfindet in der Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen zwischen weichen und harten Drähten dieser Legirung. Eine ähnliche Verschiedenheit haben wir schon zwischen harten und weichen Silberdrähten gefunden. Obgleich die für x, y, z gefundenen Werthe nicht sehr gut übereinstimmen mit einander, so macht es doch für alle Fälle keinen grofsen Unterschied, welche man braucht, da sie dieselben Resultate geben; wenn wir z. B. die Leitungsfähigkeit für die höchste gewöhnliche Sommertemperatur (in einem Zimmer), etwa 30° C. berechnen, so finden wir

im einen Falle 98,005
im andern » 97,789

In Tabelle IX habe ich die Differenzen in der Leitungsfähigkeit einiger Metalle zwischen 0° und 100° gegeben. Die Leitungsfähigkeit bei 0° ist = 100 genommen.

Tabelle IX.

Silber	28,5 Proc.	(weich)
Kupfer	29,0 »	(weich)
Gold	28,0 »	(weich)
Quecksilber	8,7 »	(Siemens)
Die Gold-Silber-Legirung	6,5 »	(hart)
	8,7 »	(weich).

Aus der vorhergehenden Tabelle wird man sehen, wie gut die Legirung geeignet ist zum Gebrauch als Normalmaafs, um die Widerstände anderer Metalle zu vergleichen.

Im Laufe dieser Experimente habe ich gefunden, dafs, sobald die meisten der reinen Metalle mit Spuren irgend eines anderen legirt sind, diese Differenzen sehr schnell abnehmen, in der That fast in demselben Verhältnifs wie die Leitungsfähigkeit der Metalle selbst. Hieraus mag sich erklären, warum die Copien von Weber's Normalmaafs so unter einander differiren: so habe ich z. B. einen käuflichen Kupferdraht geprüft, dessen Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° um umgefähr 7 Proc. variirt, während reiner Kupferdraht um 29 Proc. variirt. Nun angenommen, ein Draht von dem Kupfer, dessen Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° um 7 Proc. variirt, werde verglichen mit einem Weber'schen Normalmaafs bei einer gewissen Temperatur, und dann mit einem reinen Kupferdraht bei einer anderen Temperatur, etwa 20° Differenz, so ist es offenbar, dafs der reine Kupferdraht nicht denselben Widerstand haben wird, als das ursprüngliche Normalmaafs. Es ist bisher gewöhnlich angenommen worden, dafs die Leitungsfähigkeiten aller Kupferdrähte, ob rein oder käuflich, sich mit Temperaturveränderungen in gleichem Maafse verändern: dieſs ist jedoch weit von der Wahrheit entfernt und sollte beachtet werden bei

der Construction eines Widerstandsthermometer nach der Beschreibung von Siemens [1]). Die vierte Bedingung bedarf keiner Worte; es ist zu wohl bekannt, wie sich Gold und Silber beim Aussetzen an die Luft verhalten.

Was die Kosten betrifft, so belaufen sie sich für 9 Grm. der Legirung, in Draht ausgezogen, auf ungefähr 8 Thlr., aber das Gold darin ist immer gegen 5 Thlr. werth, so dafs die wirklichen Kosten sehr gering sind. Natürlich mufs man Sorge tragen, das Gold vor Berührung mit Quecksilber zu schützen, welches leicht mit allen Gold-Silber-Legirungen sich amalgamirt. Das beste Mittel dieſs zu verhindern ist, die Drähte zu firnissen.

Es ist aufserdem zu rathen, diese Legirung allemal von zwei verschiedenen Chemikern bereiten zu lassen, um sicher zu seyn, dafs kein Fehler vorgefallen sey.

Ich schlage daher vor, dafs alle die, welche den elektrischen Widerstand der Metalle studiren, eins ihrer Metalle mit dieser Legirung vergleichen möchten, ihre Leitungsfähigkeit bei $0^{\circ} = 100$ angenommen von 1^{m} Länge und 1^{mm} Dicke (harter Draht): denn dann würden wir im Stande seyn, die Resultate verschiedener Experimentatoren mit einander zu vergleichen.

Ich bedaure nicht im Stande zu seyn, den Werth des absoluten Widerstandes dieser Legirung, auf Weber's Widerstandsmaafs bezogen, zu geben: denn wenn dieser einmal bestimmt ist, werden wir natürlich eine Legirung von einem bekannten absoluten Widerstande herstellen können.

1) *Phil. Mag. Jan.* 1861. *p.* 73.

II. *Ueber die Axenverhältnisse des Anorthotipes; von Dr. Leander Ditscheiner.*

Im C. Bande dieser Annalen habe ich die Formeln angegeben, deren man sich zu bedienen hat, um die Axenverhältnisse eines Hemiorthotipes unmittelbar aus seinen Kantenwinkeln zu berechnen. Ich will nun im Gegenwärtigen den allgemeinsten Fall, der in dieser Beziehung sich ergeben kann, einer näheren Betrachtung unterziehen, und zwar die Aufgabe lösen: die Axenverhältnisse eines Anorthotipes zu berechnen unmittelbar aus seinen Kantenwinkeln.

Das Anorthotip ist bekanntlich die Grundgestalt des anorthotipen Krystallsystemes, und wird von acht ungleichseitigen Dreiecken begränzt, von denen nur je zwei einander parallel congruent sind. Die Axen dieser Gestalt sind in Folge dessen gegeneinander schief gestellt und sämmtlich von verschiedener Länge. Eine derselben wird als Einheit für das zu bestimmende Axenverhältnifs angenommen. Die acht Begränzungsflächen eines Anorthotipes bilden sechs verschiedene Kantenwinkel, von denen jedoch nur fünf zur vollständigen Bestimmung desselben nothwendig sind, der sechste wird von diesen selbst bestimmt. Ist in Fig. 1 Taf. IV $ABCB'C'A'$ ein Anorthotip, so sind die sechs verschiedenen Kantenwinkel folgende: α an den Kanten AB und $A'B'$, β an AC und $A'C'$, γ an AB' und $A'B$, δ an AC' und $A'C$, ε an BC und $B'C'$ und endlich φ an CB' und BC'. Die Axen sind $AA'=2a$, $BB'=2b$ und $CC'=2c$ und die Winkel unter denen sich dieselben schneiden $AOB=\psi_1$, $AOC=\psi_2$ und $BOC=\psi_3$. Für den Fall das einer dieser drei Winkel $=90^\circ$ würde, geht das Anorthotip in das Hemianorthotip über, welches, eine Specialität des ersteren, ebenfalls sechs verschiedene Kantenwinkel besitzt, von denen jedoch nicht mehr als vier zur vollständigen Bestimmung nothwendig sind.

Um unsere Aufgabe möglichst einfach zu lösen, wollen

wir hier die analytische Geometrie des Raumes in Anwendung bringen, und nicht wie wir es beim Hemiorthotipe gethan haben, sie durch Auflösung jener Gleichungen ermöglichen, welche die Kantenwinkel als Function der Axenverhältnisse darstellen.

Wir denken uns nun in dem Mittelpunkte O des Coordinatensystems $Oxyz$ Fig. 2 Taf. IV eine Kugel vom Radius $= 1$ gestellt und ihre Durchschnitte mit den Coordinaten-Axen seyen A, A', B, B' und C, C'; B sey der Pol eines der acht Dreiecke des Anorthotipes und in der Zone AB liege der Pol einer zweiten Fläche so, dafs der Winkel $DOB = 180 - \varepsilon$ ist. Die Coordinaten von B und D sind also

$$B, \begin{cases} x = 1 \\ y = 0 \\ z = 0 \end{cases} \quad D, \begin{cases} x = -\cos\varepsilon \\ y = 0 \\ z = \sin\varepsilon. \end{cases}$$

Denken wir uns nun durch den Punkt B und durch D zwei Kugelflächen gelegt, deren Radien den Sehnen der Bogen $180 - \beta$ und γ entsprechen, so wird derjenige Punkt, welcher sowohl den beiden genannten Kugelflächen, als auch jener vom Radius 1 entspricht der Pol einer dritten Krystallfläche seyn, und es wird nun unsere Aufgabe seyn die Coordinaten dieses Poles zu bestimmen. Ist λ irgend ein gegebener Winkel, so ist seine Sehne s bekanntlich

$$s = 2\sin\frac{\lambda}{2} = 2 . \sqrt{\frac{1-\cos\lambda}{2}}$$

für die durch den Punkt B gehende Kugelfläche haben wir also die Gleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 + 2ax + 2by + 2cz + a^2 + b^2 + c^2 = r^2$$

wobei $a = 1$, $b = 0$ und $c = 0$ sowie $r = 2\sqrt{\frac{1-\cos\gamma}{2}}$ ist, wir erhalten also

$$x^2 + y^2 + z^2 + 2x + 1 = 2(1 - \cos\gamma) \quad . \quad . \quad (1);$$

für die durch den Punkt D gehende Kugel haben wir in der allgemeinen Gleichung zu setzen $a = \cos\varepsilon$, $b = 0$ und $c = \sin\varepsilon$, sowie $r = 2\sqrt{\frac{1+\cos\beta}{2}}$ ist, also

$x^2 + y^2 + z^2 + 2\sin\varepsilon z - 2\cos\varepsilon x + 1 = 2(1 + \cos\beta)$. (2).

Setzen wir zu diesen beiden Gleichungen noch jene der Kugel vom Radius $= 1$,

$$x^2 + y^2 + z^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

so sind wir nun leicht im Stande die Coordinaten jenes Punktes zu bestimmen, der diesen drei Kugelflächen gemeinschaftlich ist. Durch Combination der ersten und dritten Gleichung finden wir nun

$$x = -\cos\gamma.$$

Durch Combination der zweiten und dritten folgt

$$-\cos\varepsilon x + \sin\varepsilon z = \cos\beta$$

oder indem wir das gefundene $x = -\cos\gamma$ in der letzteren Gleichung substituiren, erhalten wir

$$z = \frac{\cos\beta - \cos\varepsilon\cos\gamma}{\sin\varepsilon}$$

und diese beiden Gleichungen für x und z in die Gleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1$$

gesetzt, geben

$$y = \frac{\sqrt{1 - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - \cos^2\varepsilon - 2\cos\beta\cos\gamma\cos\varepsilon}}{\sin\varepsilon}$$

Man ersieht aus dieser Gleichung, dafs y zwei Werthe annehmen kann, einen positiven und einen negativen; da aber jede Fläche nur einen Pol besitzen kann, so wollen wir hier y als positiv annehmen; wir erhalten also für E folgende Coordinaten

$$E, \begin{cases} x = -\cos\gamma \\ y = +\dfrac{\sqrt{1 - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - \cos^2\varepsilon - 2\cos\beta\cos\gamma\cos\varepsilon}}{\sin\varepsilon} \\ z = \dfrac{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}{\sin\varepsilon} \end{cases}$$

Um nun den Pol der vierten Krystallfläche zu finden, legen wir wieder durch B und D zwei Kugelflächen, deren Radien den Sehnen $180 - \alpha$ und δ entsprechen. Die Gleichungen dieser beiden Kugelflächen werden also seyn

$x^2 + y^2 + z^2 + 2x + 1 = 2(1 - \cos\delta)$ und

$x^2 + y^2 + z^2 + 2\sin\varepsilon z - 2\cos\varepsilon x + 1 = 2(1 + \cos\alpha)$

und durch Combination dieser beiden Gleichungen mit jener

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1$$

bekommen wir wieder wie oben

$$x = -\cos\delta$$

$$z = \frac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sin\varepsilon}$$

$$y = \pm\frac{\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\delta - \cos^2\varepsilon + 2\cos\alpha\cos\delta\cos\varepsilon}}{\sin\varepsilon}.$$

Sowie oben, hat auch hier y zwei Werthe und wir müssen hier den negativen Werth beibehalten, weil wir die Pole der zwei Krystallflächen F und E zu verschiedenen Seiten der Zone AB annehmen müssen. Wir haben also

$$F, \begin{cases} x = -\cos\delta \\ y = -\dfrac{\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\delta - \cos^2\varepsilon + 2\cos\alpha\cos\delta\cos\varepsilon}}{\sin\varepsilon} \\ z = \dfrac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sin\varepsilon} \end{cases}$$

Mit Hülfe der Coordinaten der beiden Pole E und F sind wir nun auch schon im Stande die Relation auffindig zu machen, welche zwischen den sechs Kantenwinkeln des Anorthotipes stattfindet. Die Entfernung d der beiden Punkte E und F ist nämlich die Sehne des Bogens φ und wir haben also

$$d = 2\sqrt{\frac{1 - \cos\varphi}{2}}$$

woraus folgt

$$\frac{d^2 - 2}{2} = -\cos\varphi$$

nun ist aber nach den Regeln der analytischen Geometrie des Raumes

$$d^2 = (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2$$

wobei x, y und z die Coordinaten des Punktes E, und x_1, y_1 und z_1 jene von F sind. Setzt man diese in die folgenden Werthe, so findet man:

$$(x - x_1)^2 = (\cos\gamma + \cos\delta)^2$$

$$(y - y_1)^2 = \frac{(\sqrt{M} + \sqrt{M_1})^2}{1 - \cos^2\varepsilon}$$

$$(z - z_1) = \frac{[(\cos\alpha - \cos\beta) - (\cos\delta - \cos\gamma)\cos\varepsilon]^2}{1 - \cos^2\varepsilon}$$

wobei

$$M = 1 - \cos^2\alpha - \cos^2\delta - \cos^2\varepsilon + 2\cos\alpha\cos\delta\cos\varepsilon \text{ und}$$
$$M_1 = 1 - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - \cos^2\varepsilon + 2\cos\beta\cos\gamma\cos\varepsilon.$$

Substituirt man diese in der obigen Gleichung für $\cos\varphi$, reducirt die erhaltene Formel, und setzt endlich der Kürze halber α, β, γ, δ, ε und φ statt $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$, $\cos\delta$, $\cos\varepsilon$ und $\cos\varphi$, so erhält man schliefslich:

$$\varphi = -\frac{(\gamma\delta + \alpha\beta) - 2\sqrt{MM_1} - (\alpha\gamma + \beta\delta)\varepsilon + (\gamma + \delta)^2\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} \quad . \quad (I).$$

wobei wieder

$$M = 1 - (\alpha^2 + \delta^2 + \varepsilon^2) + 2\alpha\delta\varepsilon \text{ und}$$
$$M_1 = 1 - (\beta^2 + \gamma^2 + \varepsilon^2) + 2\beta\gamma\varepsilon$$

sind.

Die unter I. gefundene Formel lehrt uns den sechsten Kantenwinkel eines Anorthotipes berechnen, sobald fünf derselben gegeben sind; sie kann aber auch in jedem anderen Krystallsysteme in Anwendung gebracht werden, sobald von demselben vier zu verschiedenen Gestalten gehörige Flächen gegeben sind, ihr Zusammenhang bezüglich der Grundgestalt jedoch nicht bestimmt ist, und der Winkel zu berechnen ist, den eine dieser Flächen gegen eine andere bildet, aber diejenigen welche diese untereinander bilden, durch Messung gefunden wurden.

Nachdem wir nun im Vorhergehenden die Pole der einzelnen Krystallflächen bestimmt haben, sind wir auch leicht im Stande die Gleichungen der Letzteren aufzustellen. Ist nämlich

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1$$

eine Kugelfläche und M, x_1, y_1 und z_1 ein Punkt derselben, so hat man bekanntlich:

$$x_1 x + y_1 y + z_1 z = 1$$

als die Gleichung der durch M gehenden Tangentialebene der Kugel.

Für die durch den Punkt B gehende Krystallfläche wird also die Gleichung seyn:

$$x = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad F_1,$$

d. h. diese eine Krystallfläche F_1 steht senkrecht auf der Axe der x und ist von O um die Einheit entfernt.

Die durch D gehende Krystallfläche F_2 hat die Gleichung

$$-\cos\varepsilon x + \sin\varepsilon z = 1 \quad \ldots\ldots \quad F_2,$$

also die Gleichung einer zur Axe der Y parallelen Ebene, die ebenfalls um die Einheit vom Coordinaten-Mittelpunkte entfernt ist.

Die durch E gehende Ebene F_3 hat die folgende Gleichung:

$$-\cos\gamma x + \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{1-\cos\varepsilon^2}}\, y + \frac{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}{\sqrt{1-\cos^2\varepsilon}}\, z = 1 \quad . \quad F_3$$

und endlich jene durch F gehende Krystallfläche F_4 die Gleichung:

$$-\cos\delta x - \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{1-\cos^2\varepsilon}}\, y + \frac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sqrt{1-\cos^2\varepsilon}}\, z = 1 \quad . \quad F_4$$

oder endlich wenn wir alle diese Flächen durch den Coordinaten-Mittelpunkt O legen, erhalten wir die Gleichungen:

F_1) $\ldots\ldots\ldots \quad x = 0$

F_2) $\ldots\ldots \quad \cos\varepsilon x + \sin\varepsilon z = 0$

F_3) $\ldots -\cos\gamma x + \sqrt{\frac{M}{1-\cos^2\varepsilon}}\, y + \frac{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}{\sqrt{1-\cos^2\varepsilon}}\, z = 0$

und endlich

F_4) $\ldots -\cos\delta x - \sqrt{\frac{M_1}{1-\cos^2\varepsilon}}\, y + \frac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sqrt{1-\cos^2\varepsilon}}\, z = 0,$

wobei die oben für M und M_1 gegebenen Werthe auch hier geltend sind.

Sind zwei Ebenen durch ihre Gleichungen

$$Ax + By + Cz = 0 \text{ und}$$
$$A_1x + B_1y + C_1z = 0$$

gegeben, so sind bekanntlich die Gleichungen ihres Durchschnittes folgende:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{BC_1 - CB_1}{AB_1 - A_1B}\, z \\ y &= \frac{A'C - AC_1}{AB_1 - A_1B}\, z \end{aligned}\right\}$$

Wenn wir in diesen Gleichungen die oben gefundenen Werthe substituiren, so erhalten wir die Gleichungen der Durchschnitte der einzelnen Krystallflächen, oder was dasselbe ist, die Gleichungen der durch den Coordinaten-Mittelpunkt gelegten Kanten des Anorthotipes, und da sich vier Gleichungen zu je zwei sechsmal combiniren lassen, so erhalten wir auch sechs verschiedene Kanten.

Die Gleichungen für F_1 und F_2 geben die Gleichungen für die Kante K_1

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{0}{0}\, z \\ y &= \frac{\sin\varepsilon}{0}\, z = \infty\, z \end{aligned}\right\} \ldots K_1$$

also ist K_1 eine mit der Coordinatenaxe der y identische gerade Linie.

Die Ebene F_1 gelangt mit der Ebene F_3 zum Durchschnitt; die Gleichungen der Kante K_2 sind also

$$\left.\begin{aligned} x &= 0 \\ y &= -\frac{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}{\sqrt{M}}\, z \end{aligned}\right\} \ldots K_2.$$

Diesen Gleichungen zur Folge liegt also die Kante K_2 ganz in der coordinirten Ebene Oyz, und der Neigungswinkel, den sie gegen die horizontale coordinirte Ebene Oxy bildet, wird durch die Gleichung

$$\operatorname{tang} \nu = -\frac{\sqrt{M}}{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}$$

und jener, den sie mit der verticalen Ebene Oxz bildet, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\operatorname{tang} \nu_1 = \operatorname{cotang} \nu = -\frac{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}{\sqrt{M}}.$$

Die Gleichungen des Durchschnittes der beiden Ebenen F_1 und F_4 sind

$$\left.\begin{aligned} x &= 0 \\ y &= -\frac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sqrt{M_1}}\, z \end{aligned}\right\} \ldots K_3,$$

welche Gleichungen wieder einer in der coordinirten Ebene Oyz liegenden geraden Linie entsprechen, deren Neigungen mit den Ebenen Oxy und Oxz sind:

$$\operatorname{tang}\nu = -\frac{\sqrt{M_1}}{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}$$

und

$$\operatorname{tang}\nu_1 = \operatorname{cotang}\nu = -\frac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sqrt{M_1}}.$$

Die Kante K_4 wird gebildet durch die beiden Ebenen F_2 und F_3, wir haben also als die Gleichungen derselben

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon}\, z \\ y &= \frac{\cos\gamma - \cos\beta\cos\varepsilon}{\cos\varepsilon\sqrt{M}}\, z = \frac{D}{\cos\varepsilon\sqrt{M}} \end{aligned}\right\} \ldots K_4$$

Die Kante K_4 tritt also bereits aus der coordinirten Ebene Oyz hinaus.

Die beiden Ebenen F_2 und F_4 bilden durch ihren Durchschnitt die Kante K_5, also sind die Gleichungen für die Kante K_5

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon}\, z \\ y &= \frac{\cos\delta - \cos\alpha\cos\varepsilon}{\cos\varepsilon\sqrt{M_1}}\, z = \frac{B}{\cos\varepsilon\sqrt{M_1}} \end{aligned}\right\} \ldots K_5.$$

Endlich werden sich noch die beiden Ebenen F_3 und F_4 schneiden und die Kante K_6 bilden, für welche die Gleichungen sind

$$\left.\begin{aligned} x &= \sin\varepsilon\, \frac{(\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon)\sqrt{M} - (\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon)\sqrt{M_1}}{\cos\delta\sqrt{M} - \cos\gamma\sqrt{M_1}}\, z \\ y &= \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta\cos\delta}{\cos\delta\sqrt{M} - \cos\gamma\sqrt{M_1}}\, z \end{aligned}\right\} . K_6.$$

Mit Hülfe der hier bestimmten Kanten sind wir nun leicht im Stande, das ganze Anorthotip zu construiren oder, was dasselbe ist, die Coordinaten der Ecken desselben zu bestim-

men. Es seyen zu diesem Behufe in Fig. 3 Taf. IV K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 die durch den Coordinaten-Mittelpunkt O gelegten Kanten des Anorthotips. Wir nehmen nun z. B. in der Kante K_2 einen Punkt B an, etwa so, dafs seine verticale Coordinate $z = 1$ ist, und legen nun durch denselben eine Linie so, dafs sie zu K_1 parallel ist. Es schneide diese Linie die Kante K_3 in dem Punkte C. Es ist nicht schwer einzusehen, dafs diese beiden Linien sich überhaupt schneiden, da sämmtliche ja durch den Schnitt verschiedener Ebenen mit einer und derselben (d. i. der Fläche F_1) entstanden sind. Durch den Punkt B sowohl, als den Punkt C werden wir nun Linien legen, welche mit der Kante K_6 parallel sind. Die durch den Punkt B gelegte Linie wird die Kante K_4, und jene durch C gelegte, die Kante K_5, und zwar in den Punkten C_1 und B_1 schneiden. Legen wir nun noch durch B eine Parallele zu K_5 und durch C eine solche zu K_4, so schneiden sich dieselben im Punkte A'. Die Punkte $OBCA'B'$ und C_1 werden nun die Ecken des Anorthotipes seyn.

Die eben gegebene geometrische Construction wollen wir hier nun analytisch ausdrücken. Um den Punkt B zu finden, setzen wir in den oben für K_2 gefundenen Gleichungen den Werth $z = 1$, es sind also die Coordinaten von B

$$B \ldots \begin{cases} x = 0 \\ y = -\frac{\cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon}{\sqrt{M}} = -\frac{A}{\sqrt{M}} \\ z = 1. \end{cases}$$

Ebenso finden wir die Coordinaten für C, wenn wir in den Gleichungen für K_3 $z = 1$ setzen, wonach dieselben sich bestimmen lassen, als

$$C \ldots \begin{cases} x = 0 \\ y = -\frac{\cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon}{\sqrt{M_1}} = -\frac{C}{\sqrt{M_1}} \\ z = 1. \end{cases}$$

Sind die Gleichungen einer Linie gegeben

$$\begin{cases} x = az \\ y = bz \end{cases}$$

und sollen wir jene bestimmen, die durch den Punkt x_1, y_1, z_1 zur genannten Linie parallel geht, so lehrt die analytische Geometrie des Raumes, dafs diese sind

$$\begin{cases} x = az + (x_1 - az_1) \\ y = bz + (y_1 - bz_1) \end{cases}$$

Wir wollen nun hier zuerst den Punkt A' nach seinen Coordinaten bestimmen. Die durch den Punkt B, dessen Coordinaten wir oben gefunden haben, gehende, zu K_5 parallele Gerade wird also die Gleichungen besitzen

$$E_1 \begin{cases} x = \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon} z - \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon} \\ y = \frac{B}{\cos\varepsilon\sqrt{M_1}} z - \left(\frac{A}{\sqrt{M}} + \frac{B}{\cos\varepsilon\sqrt{M_1}}\right) \\ \qquad = \frac{B}{\cos\varepsilon\sqrt{M_1}} - \frac{A\cos\varepsilon\sqrt{M_1} + B\sqrt{M}}{\cos\varepsilon\sqrt{M}\sqrt{M_1}} \end{cases}$$

Jene gerade Linie, welche durch den Punkt C zu der Linie K_4 parallel geht, wird die Gleichungen besitzen

$$E_2 \begin{cases} x = \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon} z - \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon} \\ y = \frac{D}{\cos\varepsilon\sqrt{M}} - \frac{C\cos\varepsilon\sqrt{M} + D\sqrt{M_1}}{\cos\varepsilon\sqrt{M}\sqrt{M_1}}. \end{cases}$$

Für den Durchschnitt der beiden geraden Linien

$$\begin{cases} x = az + \alpha \\ y = bz + \beta \end{cases} \qquad \begin{cases} x = a'z + \alpha' \\ y = b'z + \beta' \end{cases}$$

haben wir aber die Gleichungen

$$x = \frac{a\alpha_1 - a_1\alpha}{a - a_1},\ y = \frac{b\beta_1 - b_1\alpha}{b - b_1} \text{ und } z = \frac{\beta_1 - \beta}{b - b_1}.$$

Substituiren wir nun in diesen die oben für E_1 und E_2 gefundenen Werthe, so haben wir

$$A_1\begin{cases} z = \dfrac{(C\cos\varepsilon - B)\sqrt{M} - (A\cos\varepsilon - D)\sqrt{M_1}}{D\sqrt{M_1} - B\sqrt{M}} \\ y = \dfrac{BC\sqrt{\dfrac{M}{M_1}} - DA\sqrt{\dfrac{M_1}{M}}}{D\sqrt{M_1} - B\sqrt{M}} \\ x = \dfrac{0}{0} \end{cases}$$

wobei A, B, C und D die oben angegebenen Werthe besitzen, und da uns hier x als unbestimmt erscheint, so müssen wir den für z gefundenen Werth in der E_1 und E_2 gemeinschaftlichen Gleichung

$$x = \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon}(z-1)$$

substituiren, wonach wir den Werth für x, nach gehörig vorgenommener Reduction finden als:

$$x = \sin\varepsilon\,\frac{C\sqrt{M} - A\sqrt{M_1}}{D\sqrt{M_1} - B\sqrt{M}}.$$

Die Verbindungslinie OA_x ist nun unsere Axe $2a$; in ihrem Halbirungspunkte liegt aber der Mittelpunkt der ganzen Gestalt, folglich sind für diesen die Coordinaten

$$M\begin{cases} x_0 = \frac{1}{2}\sin\varepsilon\cdot\dfrac{C\sqrt{M} - A\sqrt{M_1}}{D\sqrt{M_1} - B\sqrt{M}} \\ y_0 = \frac{1}{2}\dfrac{BC\sqrt{\dfrac{M}{M_1}} - DA\sqrt{\dfrac{M_1}{M}}}{D\sqrt{M_1} - B\sqrt{M}} \\ z_0 = \frac{1}{2}\dfrac{(C\cos\varepsilon - B)\sqrt{M} - (A\cos\varepsilon - D)\sqrt{M_1}}{D\sqrt{M_1} - B\sqrt{M}} \end{cases} \quad 1)$$

Wir können nun von der oben gegebenen Construction in sofern abgehen, als uns die Entfernung der Punkte O, B und C von dem genannten Mittelpunkte, bereits die Gröfse der Halbaxen a, b, und c giebt. Wir haben also

$$\begin{cases} a^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 \\ b^2 = x_0^2 + \left(y_0 + \dfrac{A}{\sqrt{M}}\right)^2 + (z_0 - 1)^2 \\ c^2 = x_0^2 + \left(y_0 + \dfrac{C}{\sqrt{M_1}}\right)^2 + (z_0 - 1)^2 \end{cases} \quad 2)$$

oder, wenn wir a = der Einheit setzen, auch

$$\left.\begin{aligned} a^2 &= 1 \\ b^2 &= \frac{x_0^2+\left(y_0+\frac{A}{\sqrt{M}}\right)^2+(z_0-1)^2}{x_0^2+y_0^2+z_0^2} \\ c^2 &= \frac{x_0^2+\left(y_0+\frac{C}{\sqrt{M_1}}\right)^2+z_0-1)^2}{x_0^2+y_0^2+z_0^2} \end{aligned}\right\} \quad 3)$$

Zur vollkommenen Bestimmung des Anorthotipes erübrigt nur noch die Bestimmung der Neigungen der Axen, nämlich der Werthe ψ_1, ψ_2 und ψ_3. Wir sind leicht im Stande dieselben aus den Dreiecken OMB, OMC und BOC zu bestimmen. Wir dürfen dazu nur die Entfernungen OB, OC und BC, welche sind

$$\left.\begin{aligned} OB = d_1^{\,2} &= \frac{A^2}{M}+1 = \frac{A^2+M}{M} \\ OC = d_2^{\,2} &= \frac{C^2}{M_1}+1 = \frac{C^2+M_1}{M_1} \\ BC = d_3^{\,2} &= \frac{C^2}{M_1}+\frac{A^2}{M} = \frac{A^2M_1+C^2M}{MM_1} \end{aligned}\right\} \quad 4)$$

Denn sind a, b und c die Seiten eines Dreieckes, so ist der c gegenüberliegende Winkel α nach den Lehren der ebenen Trigonometrie

$$\cos\alpha = \frac{(a^2+b^2)-c}{2ab}$$

und wir erhalten also die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \cos\psi_1 &= \frac{(a^2+b^2)-d_1^2}{2ab} \\ \cos\psi_2 &= \frac{(a^2+c^2)-d_2^2}{2ac} \\ \cos\psi_3 &= \frac{(b^2+c^2)-d_3^2}{2bc} \end{aligned}\right\} \quad 5)$$

Mit Hülfe der Gleichungen 1....5, in denen wir statt A, B, C und D, sowie statt M und M_1 die Werthe:

$$A = \cos\beta - \cos\gamma\cos\varepsilon$$
$$B = \cos\delta - \cos\alpha\cos\varepsilon$$
$$C = \cos\alpha - \cos\delta\cos\varepsilon$$
$$D = \cos\gamma - \cos\beta\cos\varepsilon$$
$$M = 1 - (\cos^2\alpha + \cos^2\delta + \cos^2\varepsilon) + 2\cos\alpha\cos\delta\cos\varepsilon$$
$$M_1 = 1 - (\cos^2\beta + \cos^2\gamma + \cos^2\varepsilon) + 2\cos\beta\cos\gamma\cos\varepsilon$$

zu setzen haben, ist es nun ein leichtes, um unmittelbar aus den Kantenwinkeln die Axenverhältnisse in der angenommenen Weise berechnen zu können. Der Winkel φ erscheint in keiner der genannten Gleichungen, weil die Abmessungen des Anorthotipes von φ in sofern unabhängig sind, als dieses selbst eine Function der Winkel α, β, γ, δ und ε ist.

Es wird keinen Schwierigkeiten unterliegen, die Axenverhältnisse des Anorthotipes zu berechnen, wenn von den sechs Kantenwinkeln α, β, γ, δ, ε und φ andere als die angenommenen fünf α, β, γ, δ, ε gegeben sind, etwa α, β, γ, δ und φ. Es kommen nämlich in allen unseren unter 1...5 gegebenen Gleichungen an die Stelle von α, β, γ, δ und ε die Werthe β, γ, δ, α und φ, ferner an die Stelle von b und c die Werthe c und b. Man wird, um sich in diesem Falle gehörig orientiren zu können, das Anorthotip immer in eine zu Fig. 1 Taf. IV parallele Stellung bringen, so zwar, dafs die vier zusammenstofsenden, durch ihre Kantenwinkel gegebenen Kanten, mit O übereinstimmend sich schneiden, und die ebenfalls gegebene fünfte Kante senkrecht auf die Sehrichtung des Auges kommt. So stellt Fig. 4 Taf. IV den ebenbehandelten Fall vor, dafs α, β, γ, δ und φ gegeben sind. Um den sechsten Kantenwinkel zu finden, hat man ebenfalls in der unter I gegebenen Gleichung die genannte Verwechselung der Winkel vorzunehmen. Wir werden also zu setzen haben

$$A_1 = \cos\gamma - \cos\delta\cos\varphi$$
$$B_1 = \cos\alpha - \cos\beta\cos\varphi$$
$$C_1 = \cos\beta - \cos\alpha\cos\varphi$$
$$D_1 = \cos\delta - \cos\gamma\cos\varphi$$

$$M' = 1 - (\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\varphi) + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\varphi$$
$$M'_1 = 1 - (\cos^2\gamma + \cos^2\delta + \cos^2\varphi) + 2\cos\gamma\cos\delta\cos\varphi$$

ferner sind

$$b_1 = c$$
$$c_1 = b$$
$$a_1 = a$$

und endlich an die Stelle von

$\cos\varepsilon$ ist $\cos\varphi$ zu setzen, sowie an jene von $\sin\varepsilon$ auch $\sin\varphi$ wobei a_1, b_1 und c_1 die durch Substitution der Werthe A_1, B_1, C_1, D_1, M', M'_1, $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ an die Stelle von A, B, C, D, M, M_1, $\cos\varepsilon$ und $\sin\varepsilon$ erhaltenen a, b und c sind, und a, b und c aber die Axen der Grundgestalt selbst sind.

Die durch Substitution der Werthe A_1, B_1, C_1, D_1, M', M'_1, $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ erhalten Neigungswinkel der Axen, ψ'_1, ψ'_2 und ψ'_3 sind

$$\psi'_1 = \psi_2$$
$$\psi'_2 = 180 - \psi_1$$
$$\psi'_3 = 180 - \psi_3$$

wobei wieder ψ_1, ψ_2 und ψ_3 die eigentlichen Neigungen der Axen a, b und c bedeuten.

Wir haben schon oben aufmerksam gemacht, dafs zur Bestimmung des Hemianorthotipes blofs vier der vorkommenden sechs Kantenwinkel nothwendig sind. Wir sind nun hier im Stande die Bedingungsgleichungen aufzustellen, welche für die sechs Kantenwinkel eines solchen stattfinden müssen. Beim Hemianorthotip ist der Axenneigungswinkel $\psi_3 = 90^\circ$ also nach den unter 5) aufgestellten Gleichungen

$$\cos\psi_3 = 0 = \frac{b^2 + c^2 - d_3^2}{2bc}$$

wornach also folgt

$$b^2 + c^2 = d_3^2.$$

Setzen wir für b^2, c^2 und d_3^2 die ihnen entsprechenden Werthe, so finden wir nach gehöriger Reduction endlich als Bedingungsgleichung

$$x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + \frac{A\sqrt{M_1} + C\sqrt{M}}{\sqrt{M.M'}} y_0 + 2z_0 + 1 = 0.$$

Setzen wir in dieser Relation, die unter 1) gefundenen Werthe und endlich statt A, B, C, D, M und M_1 die ihnen entsprechenden Funktionen der Kantenwinkel α, β, γ, δ und ε, so wird diese selbst eine von diesen Winkeln allein abhängige Function, und man ist endlich im Stande ε auszudrücken als

$$\varepsilon = f(\alpha, \beta, \gamma, \delta).$$

Diesen hier gefundenen Werth in die Gleichung I, gesetzt, giebt ebenfalls

$$\varphi = F(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$$

und wir haben somit die beiden Randkantenwinkel als Funktionen der Axenkantenwinkel dargestellt. Die ausführliche Behandlung dieses Falles kann hier um so mehr übergangen werden, als dieselbe zu viel Raum in Anspruch nehmen würde und das Hemianorthotip eine ohnehin zu geringe Rolle in der Natur spielt. Da aber dieselbe Gestalt in der Natur unzweifelhaft erscheint und dieselbe ein interessantes Mittelglied zwischen Anorthotip und Hemiorthotip spielt, auch zu ihrer vollkommenen Bestimmung nur vier der Kantenwinkel nothwendig hat, so scheint es mir keineswegs gerechtfertigt dasselbe ganz als speciellen Fall des Anorthotipes anzusehen und es mit demselben zu vereinigen.

Um die Neigungen der durch je zwei der Axen a, b, c, gelegten Ebenen, um also die Neigungen der Hauptschnitte gegeneinander zu finden, müssen wir die Gleichungen dieser letzteren bestimmen. Wir suchen zu diesem Behufe die Gleichungen der durch K_1 und K_6, ferner K_2 und K_5 und endlich K_3 und K_4 gehenden Ebenen, welche Ebenen parallel zu den Hauptschnitten durch den Coordinaten-Mittelpunkt gelegt sind.

Sind im Raume zwei gerade Linien

$$1. \begin{cases} x = az \\ y = bz \end{cases} \quad \text{und} \quad 2. \begin{cases} x = a_1 z \\ y = b_1 z \end{cases}$$

gegeben, so ist bekanntlich die Gleichung der durch beide gehenden Ebene

$$(b_1 - b)x + (a - a_1)y + (a_1 b - a b_1)z = 0.$$

Die durch K_1 und K_6 gehende Ebene, wird die allgemeine Form haben

$$A_1 x + B_1 y + C_1 z = 0$$

wobei

$$A_1 = 1$$
$$B_2 = 0$$
$$C_1 = \sin\varepsilon \cdot \frac{C\sqrt{M} - A\sqrt{M_1}}{\cos\delta\sqrt{M} - \cos\gamma\sqrt{M_1}}$$

Die durch K_2 und K_5 gehende Ebene hat ebenfalls die Form

$$A_2 x + B_2 y + C_2 z$$

wobei

$$A_2 = \frac{B}{\cos\varepsilon\sqrt{M_1}} + \frac{A}{\sqrt{M}}$$
$$B_2 = -\frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon}$$
$$C_2 = -\frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon} \cdot \frac{A}{\sqrt{M}}.$$

Endlich wird die durch K_3 und K_4 gehende Gleichung ebenfalls die Form

$$A_3 x + B_3 y + C_3 z = 0$$

besitzen, wobei wieder

$$A_3 = \frac{D}{\cos\varepsilon\sqrt{M}} + \frac{C}{\sqrt{M_1}}$$
$$B_3 = -\frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon}$$
$$C_3 = -\frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon} \cdot \frac{C}{\sqrt{M_1}}.$$

Die Neigung zweier Ebenen

$$a_1 x + b_1 y + c_1 z = 0$$
$$a_2 x + b_2 y + c_2 z = 0$$

wird ausgedrückt durch die Formel

$$\cos\alpha = \frac{a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2}{\sqrt{(a_1^2 + b_1^2 + c_1^2)(a_2^2 + b_2^2 + c_2^2)}}$$

die Neigungen unserer Hauptschnitte werden also ausgedrückt werden durch

$$\cos\Theta_1 = \frac{A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2}{\sqrt{(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2)(A_2^2 + B_2^2 + C_2^2)}}$$

$$\cos\Theta_2 = \frac{A_1 A_3 + B_1 B_3 + C_1 C_3}{\sqrt{(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2)(A_3^2 + B_3^2 + C_3^2)}}$$

$$\cos\Theta_3 = \frac{A_2 A_3 + B_2 B_3 + C_2 C_3}{\sqrt{(A_2^2 + B_2^2 + C_2^2)(A_3^2 + B_3^2 + C_3^2)}}$$

in welchen Gleichungen Θ_1 der Neigungswinkel der Hauptschnitte bc und ab, Θ_2 jenen der Hauptschnitte bc und ac und endlich Θ_3 jenen von ab und ac bedeutet.

Mohs hat das Anorthotip in eine solche Stellung gebracht, dafs der Hauptschnitt bc horizontal gelegen und die Axe b in eine auf die Sehrichtung senkrecht stehende Lage kam; die Lage der Axe a war deshalb mit keiner unserer Coordinatenaxen übereinstimmend. Es erscheint aber nicht unzweckmäfsig dem Anorthotipe eine solche Stellung zu geben, dafs die Axe a vertical, die Axe b in eine Ebene zu liegen kommt, welche auf der Sehrichtung senkrecht steht. Die ganze Gestalt hat dann die Lage wie sie in Fig. 5 Taf. IV dargestellt. Man hat hierbei den Vortheil, die verticalen Prismen auch wirklich vertical gestellt zu haben, und in Folge dessen eine einfachere horizontale Projection der sämmtlichen einfachen Gestalten und der Combinationen ermöglicht zu haben. Um die Gestalt durch gerade Linien bestimmen zu können, wird es nur nothwendig seyn, die einzelnen Endpunkte A, B und C durch ihre verticalen Coordinaten zu bestimmen; so ist für A, B und C

$$A\begin{cases} x = 0 \\ y = 0 \\ z = a_1 \end{cases} \quad B\begin{cases} x = b_1 \\ y = 0 \\ z = d_1 \end{cases} \quad c\begin{cases} x = e_1 \\ y = c_1 \\ z = f_1 \end{cases}$$

Die ganze Gestalt wird also gegeben seyn können durch das Verhältnifs

$$a_1 : b_1 : c_1 : d_1 : e_1 : f_1$$

wobei a_1 gleich der Einheit wird gesetzt werden können.

Es wird nun unsere Aufgabe seyn, die Gröfsen a_1, b_1, c_1, d_1, e_1 und f_1 durch unsere schon oben gefundenen a, b, c, ψ_1, ψ_2 und ψ_3 auszudrücken.

Da die Axe der z eine für beide Coordinatensysteme (von denen das eine das rechtwinklige, das andere das schiefwinklige den Axen des Anorthotipes entsprechende ist) gemeinschaftlich ist, so folgt offenbar

$$a_1 = a$$

Die beiden Coordinaten b_1 und d_1 sind nach Fig. 5 Taf. IV leicht gefunden, es ist

$$b_1 = b \sin \psi_1$$
$$d_1 = b \cos \psi_1.$$

Zur Bestimmung der Coordinaten des Punktes C bedürfen wir die Neigungen der Linie OC gegen die drei coordinirten Axen Ox, Oy und Oz. Die Neigung dieser Linie gegen die verticale dieser Axen, nämlich gegen Oz, ist uns gegeben durch den Winkel ψ_2. Um nun die beiden anderen bestimmen zu können, denken wir uns durch den Punkt O eine Kugel gelegt und mit dieser die Durchschnitte der Linien Ox, Oy, Oz, OC und OB gesucht, und seyen diese in Fig. 6 Taf. IV X, Y, Z, C und B. So können wir nun aus dem sphärischen Dreiecke ZCX den Winkel CX bestimmen. Es ist hier nämlich $ZB = \psi_1$, $ZC = \psi_2$ und $CB = \psi_3$, folglich erhalten wir den Winkel CZB als

$$\cos CZB = \frac{\cos\psi_3 - \cos\psi_1 \cos\psi_2}{\cos\psi_1 \cos\psi_2};$$

es sind somit in dem Dreiecke ZCX gegeben die Seite $ZC = \psi_2$ und $ZX = 90^\circ$, ferner der von ihnen eingeschlossene Winkel CZB; es ist

$$\cos CX = \sin\psi_2 \cos CZB$$

oder auch nach der Substitution von $\cos CZB$

$$\cos CX = \sin\psi_2 \cdot \frac{\cos\psi_3 - \cos\psi_1 \cos\psi_2}{\cos\psi_1 \cos\psi_2}.$$

Ebenso erhält man aus dem Dreiecke ZCY den Bogen CY; da $ZC = \psi_2$ und $CZY = 90^\circ - CZB$ ist auch

$$\cos CY = \sin\psi_2 \sin CZB$$

oder auch nach gehöriger Reduction

$$\cos CY = \frac{\sin\psi_2 \sqrt{\cos\psi_3(\cos\psi_3 - 2\cos\psi_1\cos\psi_2)}}{\cos\psi_1\cos\psi_2};$$

nach diesen Winkeln erhält man aber

$$x = e_1 = c\cos CX = c\sin\psi_2 \cdot \frac{\cos\psi_3 - \cos\psi_1\cos\psi_2}{\cos\psi_1\cos\psi_2}$$

$$y = c_1 = c\cos CY = c\sin\psi_2 \cdot \frac{\sqrt{\cos\psi_3(\cos\psi_3 - 2\cos\psi_1\cos\psi_2)}}{\cos\psi_1\cos\psi_2}$$

$$z = f_1 = c\cos CZ = c\cos\psi_2.$$

Wir erhalten also der Reihe nach

$$a_1 = a$$

$$b_1 = b\sin\psi_1$$

$$c_1 = c\sin\psi_2 \frac{\sqrt{\cos\psi_3(\cos\psi_3 - 2\cos\psi_1\cos\psi_2)}}{\cos\psi_1\cos\psi_2}$$

$$d_1 = b\cos\psi_1$$

$$e_1 = c\sin\psi_2 \frac{\cos\psi_3 - \cos\psi_1\cos\psi_2}{\cos\psi_1\cos\psi_2}$$

und endlich

$$f_1 = c\cos\psi_2$$

Für das Hemianorthotip ist $\psi_3 = 90^\circ$, folglich wird

$$a_1 = a$$
$$b_1 = b\sin\psi_1$$
$$c_1 = c\sin\psi_2 \sqrt{\frac{2}{\sin\psi_1\cos\psi_2}}$$
$$d_1 = b\cos\psi_1$$
$$e_1 = -c\sin\psi_2$$
$$f_1 = c\cos\psi_2$$

und für das Hemiorthotip, wo noch $\psi_2 = 90^\circ$

$$a_1 = a$$
$$b_1 = b\sin\psi_1$$
$$c_1 = c$$
$$d_1 = b\cos\psi_1$$

wo bei allen diesen schiefaxigen Gestalten die Hauptaxe a_1 vertical gestellt ist.

III. *Astronomische Ortsbestimmungen und magnetische Beobachtungen in Indien und Hochasien; von Hermann, Adolph und Robert von Schlagintweit.*

Wir geben im Folgenden einen Auszug des ersten Bandes unseres Werkes, dessen specieller Gegenstand die astronomischen Ortsbestimmungen und magnetischen Beobachtungen sind.

Wir beschränken uns hier auf die Tabelle der Längen und Breiten und der magnetischen Elemente und auf einige der allgemeinen Resultate.

Für die Breitenbestimmungen benutzten wir Theodoliten, die Längen leiteten wir vorzüglich durch Chronometer ab, auch aus Monddistanzen und einer Mondfinsternifs.

Genaue Tabellen der Vergleichungen unserer Chronometer, deren wir vier hatten, sowie eine Zusammenstellung ihres Ganges sind gegeben.

Die magnetischen Beobachtungen machten wir mit englischen Instrumenten von Jones & Barrow. In der folgenden Tabelle beziehen sich die magnetischen Elemente auf Januar 1, 1856.

I. Tabellarische Zusammenstellung der Längen- und Breitenbestimmung und der magnetischen Beobachtungen.

No.	Ort.	Geographische Coordinaten.			Magnetische Elemente.				
		Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe. Engl. Fuſs.	Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination. Nördlich.	Vertical-Intensität.	Total-Intensität.
					***A.* Indien.**				
					Gruppe I. Assám und Khássia Gebirge.				
1.	Dibrugárh[1])	27° 32′ 0″	94° 57′ 35″	395	0° 46′,4	7,733	38° 30′,35	6,150	9,882
2.	Tézpur	26 34 35	92 46 45	239	0 22,5	7,758	37 14,93	5,898	9,746
3.	Udelgúri	36 45 40	91 56 30	352	2 36,3	7,740	36 27,65	5,719	9,624
4.	Gohátti	26 5 50	91 43 45	134	2 0,1	7,784	35 19,15	5,513	9,541
5.	Cherra Púnji	25 14 15	91 40 30	4164	2 20,4	7,869	33 37,27	5,231	9,449
					Gruppe II. Delta des Ganges und Brahmapútra.				
6.	Surajgánj	24° 22′ 50″	89° 43′ 20″	M. N.[2])			32° 3′,50		
7.	Dháka	23 42 44	90 20 15	M. N.	2° 21′,2		31 1,23		
8.	Kúlna	22 45 55	89 36 55	M. N.	2 30,4		29 19,85		
9.	Calcutta	22 33 1	88 20 34	M. N.	2 25,1	8,028	28 14,84	4,315	9,113

1) Bemerkung über die Transcription indischer Namen:
Die Vocale und Diphthonge lauten wie im Deutschen. ˘ über a und e (ă und ĕ) bedeuten ein unvollständig gebildetes a und e, wie das engliche u in but und e vor r in herd. Consonanten wie im Deutschen, mit folgenden Modificationen: ch = tsch im Deutschen, = ch im Englischen. j = dsch im Deutschen, = j im Englischen. sh = sch; v = w in VVald. ′ bezeichnet die Sylbe, die den Ton hat.

2) M. N. = Meeres-Niveau oder nur wenige Fuſse höher.

No.	Ort.	Geographische Coordinaten.			Magnetische Elemente.				
		Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe Engl. Fufs.	Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination. Nördlich.	Vertical-Intensität.	Total-Intensität.
					Gruppe III. Ganges Ebene.				
10.	Rámpur Bólea . . .	24° 21′ 46″	88° 34′ 20″	54		6,703	32° 0′,77	4,190	7,904
11.	Kissengánj	26 6 0	87 56 8	140	2° 20′,2	6,690	35 11,95	4,719	8,187
12.	Pátna	25 37 12	85 7 32	170	1 53,9	7,678	33 32,96	5,094	9,215
13.	Sigáuli	26 46 41	84 44 26	260			35 40,10		
14.	Benáres	25 18 26	82 59 47	325	1 50,3	7,822	32 41,25	5,020	9,294
15.	Lákhnáu	26 51 10	80 55 32	520	2 37,4	8,176	35 18,55	5,789	10,019
16.	Aligárh	27 53 50	78 3 55	760	1 37,3		36 58,90		
17.	Ágra	27 10 26	78 1 39	657	1 20,0				
18.	Mírath	29 0 41	77 41 48	865	1 48,4				
					Gruppe IV. Pănjáb, Sindh und Kăch.				
19.	Ambála	30° 21′ 35″	76° 48′ 49″	1026	2° 26′,2		40° 48′,40		
20.	Lahór	31 34 5	74 14 37	760	2 2,3	7,175	43 17,44	6,788	9,856
21.	Raulpíndi	33 36 30	72 59 49	1674	3 5,5	6,889	45 55,71	7,115	9,904
22.	Pesháur	34 3 10	71 33 19	1250	2 27,9	7,505	46 25,75	7,889	10,889
23.	Sháhpur	32 14 0	72 32 30	680	1 19,7				
24.	Déra Ismáel Khan . .	31 39 35	70 56 30	478	0 58,2	7,648	44 23,47	7,489	10,703
25.	Multán	30 10 10	71 34 34	480	0 54,2				
26.	Shikárpur	27 55 10	68 51 50	60		8,000	36 2,0	5,820	9,893
27.	Sévan	26 25 0	67 56 40	140	0 35,0				

No.	Ort.	Geographische Coordinaten.			Magnetische Elemente.				
		Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe. Engl. Fufs.	Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination Nördlich.	Vertical-Intensität.	Total-Intensität.
28.	Kărráchi	24° 45′ 30″	67° 0′ 51″	M. N.	0° 6′,0				
29.	Bhūy	23 17 0	69 40 0	283	0 12,0	8,012	28° 25′,0	4,335	9,109
30.	Rajkót	22 13 0	71 7 0	325	0 13,3				
	Gruppe V. Central- und Süd-Indien.								
31.	Sāger	23° 50′ 9″	78° 43′ 26″	1880			29° 58′,84		
32.	Jáblpur	23 9 39	79 56 18	1480	1° 10′,5	8,666	28 31,14	4,711	9,863
33.	Nágri	20 25 25	78 52 50	850		8,633	22 49,99	3,634	9,367
34.	Rajamándri	17 10 30	81 46 35	M. N.	1 24,8	8,817	16 23,53	2,590	9,197
35.	Madras	13 4 11	80 13 56	M. N.	0 59,3	8,023	7 52,34	1,114	8,100
36.	Bombay	18 53 30	72 49 5	M. N.	0 19,1	8,008	19 6, 6	2,775	8,475
37.	Púna	18 30 23	73 52 8	1819			19 2,25		
38.	Mahabaléshvar . . .	17 55 25	73 38 42	4396			16 25,50		
39.	Kăládghi	16 12 55	75 29 55	1720	0 30,0		14 27,25		
40.	Bellári	15 8 57	76 53 45	1580	0 21,0	8,641	11 59,68	1,838	8,834
41.	Utukamánd	11 23 40	76 43 10	7278	0 57,0	8,835	4 27,32	0,686	8,862
42.	Utatúr	11 4 40	78 51 40	280			2 50,08		
43.	Gálle	6 2 30	80 10 45	L. L. a. S	0 41,0	8,003	7 40,90 S.	1,077	8,076

No.	Ort.	Geographische Coordinaten.			Magnetische Elemente.				
		Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe Engl. Fuſs.	Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination. Nördlich.	Vertical-Intensität	Total-Intensität.
					B. **Hochasien.**				
					a. **Himálaya.**				
					Gruppe VI. Bhután bis Nepál.				
44.	Nărigún	26° 53′ 50″	92° 6′ 0″	3615	4° 43′,0	7,266	37° 8′,11	5,502	9,114
45.	Darjíling	27 3 0	88 15 15	7168	2 48,0	6,548	36 32,97	4,854	8,152
46.	Răngĕt Bridge . . .	27 4 50	88 10 15	3130		6,632			
47.	Tónglo	27 1 50	88 3 55	10080	2 30,5	6,872	36 25,04	5,068	8,539
48.	Fălût	27 6 20	87 59 0	12042	2 24,8	6,648	36 54,96	4,995	8,316
49.	Kathmándu	27 42 5	85 12 9	4350	2 35,8	6,922	37 34,24	5,326	8,734
					Gruppe VII. Kămáon und Gărhwál.				
50.	Nainitál	29° 23′ 34″	79° 30′ 55″	6409	2° 28′,2	7,707	38° 33′,71	6,144	9,856
51.	Mílum	30 34 35	79 54 49	11640	2 40,3	7,972	40 31,91	6,815	10,489
52.	Mána	30 47 0	79 20 50	10670	2 44,9	7,894	41 25,24	6,965	10,528
53.	Mána Pafs	30 5 0	79 15 20	18852					
54.	Ussílla	30 7 40	78 18 10	8940		8,116	42 13,24	7,366	10,960
55.	Massúri	30 28 30	77 59 58	7549		8,125	41 15,12	7,127	10,807
					Gruppe VIII. Simla bis Házara.				
56.	Vángtu Bridge . . .	31° 37′ 0″	77° 54′ 0″	4210			43° 22′,80		
57.	Rámpur	31 31 0	77 37 0	3215			42 46,43		

No.	Ort.	Geographische Coordinaten. Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe. Engl. Fufs.	Magnetische Elemente. Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination. Nördlich.	Vertical-Intensität.	Total-Intensität.
58.	Simla	31° 6′ 6″	77° 7′ 36″	7091	2° 55′,5	7,158	42° 30′, 0	6,559	9,709
59.	Sultánpur	31 57 50	77 5 50	3830	3 2,6		43 52,19		
60.	Kárdong	32 33 50	77 0 35	10233	3 23,3	7,821	44 28,44	7,679	10,960
61.	Srinágger	34 4 36	74 48 30	5144	2 59,9	6,814	46 58,20	7,300	9,986
62.	Dáver	34 34 5	74 46 0	7718			47 41,65		
63.	Mozáferabád	34 22 25	73 31 10	2220	3 23,9	6,660	47 20,00	7,226	9,827
64.	Márri	33 51 0	73 22 40	7260	3 21,1	6,686	46 2,84	6,935	9,633
					b. Tibet.				
					Gruppe IX. Gnári Khórsum.				
65.	Laptél	30° 46′ 20″	79° 52′ 0″	14304					
66.	Gúngul	31 14 0	79 44 40	13420					
67.	Gunshankár	31 23 30	80 18 0	19980					
68.	Cháko La Pass . . .	31 23 55	80 11 0	17730					
69.	Gártok	31 40 0	80 18 25	15090					
70.	Díra	31 18 55	79 32 40	13800					
71.	Jbi Gámin . . .	30 56 10	79 19 30	16910					
72.	Púling	31 15 30	79 15 40	14207					
73.	Nélong Pass	31 7 30	79 0 40	18475					
					Gruppe X. Ladák.				
74.	Mūd	31° 55′ 35″	78° 1′ 20″	12421	3° 43′,5		44° 17′,83		
75.	Tsomoríri	32 45 25	78 16 36	15130	3 9,9		45 20,30		

No.	Ort	Geographische Coordinaten.			Magnetische Elemente.				
		Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe. Engl. Fufs.	Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination. Nördlich.	Vertical-Intensität.	Total-Intensität.
76.	Tsomagnalán . . .	33° 39′ 50″	78° 38′ 30″	14010	3° 21′,8	6,856	46° 34′,05	7,242	9,972
77.	Lácha Lung Pass . .	33 3 50	77 35 35	16750					
78.	Leh	34 8 21	77 14 36	11527	3 22,6	6,913	46 52,64	7,381	10,113
79.	Pádun	33 28 0	76 54 15	11590	3 40,8		45 51,97		
80.	Dah	34 32 35	76 25 5	9690					
81.	Sásser Pass	35 6 0	77 27 35	17753	3 31,9		48 17,68		
82.	Kárgil	34 30 0	76 4 2	8845	3 10,1	6,830	47 57,15	7,574	10,197
83.	Dras	34 28 0	75 43 5	9951		6,922	46 51,45	7,386	10,122
	Gruppe XI. Bálti und Hasóra.								
84.	Húshe	35° 33′ 30″	76° 35′ 20″	10440					
85.	Δ Chorkónda . . .	35 33 20	75 56 0	13790	2° 53′,4		48° 43′,25		
86.	Δ Shinchakbli Biánga .	35 56 35	76 0 20	13553					
87.	Δ Tso Ka	35 58 0	76 3 0	15724			49 18,92		
88.	Askoli	35 41 20	75 56 0	9710					
89.	Chutrón	35 44 35	75 25 40	8060					
90.	Shígar	35 28 35	75 45 30	7537					
91.	Skardo	35 20 12	75 44 0	7250	4 5,1	7,274	48 20,52	8,174	10,943
92.	Táshing	35 15 40	74 40 40	9691	4 17,7	7,138	48 23,82	8,039	10,761

No.	Ort.	Geographische Coordinaten.			Magnetische Elemente.				
		Nördliche Breite.	Oestliche Länge von Greenw.	Höhe. Engl. Fufs.	Declination. Oestlich.	Horizontal-Intensität.	Inclination. Nördlich.	Vertical-Intensität.	Total-Intensität.
				c. **Karakorúm und Kuenlúen.**					
				Gruppe XII.					
93.	Karakorúm Pass . .	35° 46′ 55″	77° 30′ 21″	18341	3° 33′,6	7,140	49° 13′,75	8,280	10,933
94.	Kiúk-Kiól	35 40 0	77 56 0	15460					
95.	Á Súget	36 10 25	77 57 5	12960	4 21,5		50 12,35		
96.	Á Búllu	35 49	77 31	16889					
97.	Á Chilgáne	35 58	77 35	16416					
98.	Á Kissilkorúm . . .	35 57	77 50	17762					
99.	Á Aksáe Chin . . .	35 52	77 51	16620					
100.	Á Karakásh valley . .	35 49	77 51	14820					
101.	Á Káfir Déra . . .	35 50	78 12	14420					
102.	Á Bashmalgún . . .	35 50	78 17	14214					
103.	Á Karakásh valley . .	35 51	78 22	14000					
104.	Á Sikander Mokám .	36 3	78 29	13864					
105.	Á Karakásh valley . .	36 8	78 14	13613					
106.	Á Súmgal	36 8	78 5	13212		6,979	50 5,38	8,343	10,879
107.	Á Gulbagashén . . .	36 9	77 45	12252					
108.	Élchi Daván Pass . .	36 13	78 7	17379					
109.	Búshia	36 26	78 19	9310					
110.	Élchi	36 50	78 20						
111.	Yárkan	38 10	74 0						
112.	Káshgar	39 15	71 50						

Für die Construction der magnetischen Linien wurden noch die von Capitain Elliot 1845 bis 1849 gemachten Beobachtungen im indischen Archipel benutzt. Unter den älteren, obwohl nicht immer sehr genauen Materialien sind zu nennen: die Bestimmungen der Declination von Officieren der indischen Marine 1834 — 1849 und kleine Reihen oder vereinzelte Beobachtungen von Blosseville, Hodgson, Boileau, Taylor und Caldecott, Cunningham und Broun. Für diese säculären Veränderungen der Declination konnten einzelne Materialien bis zum Jahre 1605 zurück benutzt werden; die meisten dieser Beobachtungen sind von Capitainen der indischen Marine gemacht und, auch gröfstentheils in Hansteen's »Untersuchungen über den Magnetismus der Erde« enthalten.

II. Resultate für die Ortsbestimmungen.

Unsere Längen und Breitenbestimmungen waren vorzüglich im Norden von Indien von Interesse, besonders da es uns gelungen war, als die ersten Europäer den Karakorum zu überschreiten, die Höhe des Kuenlúen-Kammes zu bestimmen und noch bedeutend weiter nördlich, bis gegen Káshgar und Yárkand vorzudringen.

1. Für den Himalaya von Gnári Khórsum, zeigten unsere Beobachtungen mit wenigen Ausnahmen (wie Nélong und Púling) eine gute Uebereinstimmung mit früheren Breiten; aber die Längen sind mehr westlich als man sie bisher annahm. Im Mittel beträgt der Unterschied in den östlichen Theilen von Gnári Khórsum 10′ und in den westlichen Theilen 8′.

2. Die Breiten von Spiti und Ladák, Provinzen in Westtibet, sind auf den Karten zu nördlich angegeben, aber nur um einige Minuten; für Bálti hingegen zeigten unsere Beobachtungen, dafs die Längen bedeutend zu südlich angenommen wurden, ja selbst für einige der wichtigsten Orte wie Skárdo und Shígar; für beide beträgt der Fehler 10′. Ueberdiefs sind von Adolph auf seinen verschiedenen Routen im Jahre 1856 durch directe Beobachtungen

die geographischen Coordinaten einer Anzahl von Orten bestimmt worden, die bis jetzt auf den Karten gar nicht verzeichnet sind.

Für die soeben angeführten Provinzen haben wir in Betreff der Längen bedeutende Differenzen gefunden; der ganze nördliche Theil von West-Tibet mufs nach unsern Beobachtungen 22′ bis 25′ nach Westen verschoben werden. Auch die südöstlichen Theile liegen im Mittel 12′ bis 18′ zu östlich.

3. Orte nördlich von Tibet, im Kuenlúen und Turkistán, wurden bisher auf den Karten nach jenen Daten eingetragen, welche so sorgfältig von Klaproth gesammelt und veröffentlicht wurden. Aber die Genauigkeit dieser Positionen, die zunächst auf chinesischen Autoritäten und auf vereinzelten Beobachtungen einiger Missionäre im 17. Jahrhundert beruhen, sind von vielen Geographen als zweifelhaft betrachtet worden. Wir fanden, dafs auf bisher existirenden Karten stets der Kuenlúen als die Wasserscheide zwischen Tibet und Turkistán angegeben wurde, während die Hauptkette, der Karakórum, entweder ganz weggelassen ist oder als untergeordnete Kette behandelt wird.

Wir waren daher nicht überrascht zu finden, dafs nach unseren Beobachtungen und nach Zusammenstellung verschiedener sorgfältig gesammelter Itinerare und anderer geographischer Daten, die Längen im Mittel 2° zu östlich angenommen wurden und die Breiten 9′ zu nördlich.

4. Im Allgemeinen ist Tibet nicht ein Plateau, sondern ein ganz gut definirtes Längenthal, allerdings mit bedeutender Höhe der Thalsole, besonders in den centralen Theilen. Nur in den Gegenden zwischen dem Karakorúm und dem Kuenlúen, besonders am westlichen Ende des Kuenlúen, befinden sich ausgedehnte Plateaus in den überraschenden Höhen von 16000 bis 17200 Fufs. Als die Gränzen Hoch-Asiens, der Region der gröfsten bis jetzt bekannten Erhebungen der Erde, sowohl in Beziehung auf Gipfel und hohe Thäler, als zuweilen auch Plateaus, bezeichnen wir im Allgemeinen folgende:

Im *Norden* die Depression südlich des Sáyanshan, im Osten die Flufssysteme, welche die indochinesische Halbinsel durchziehen, im Süden die nördlichen Ebenen Indiens, im Westen Badakshán und Kábul.

III. Resultate der magnetischen Beobachtungen.

1. Declination.

a. Die Linie ohne Abweichung nähert sich der nordwestlichen Mündung des Indus und läuft in ihrer südlichen Fortsetzung, bei einem mittleren Abstand von $2\frac{1}{2}$ Längengraden, der westlichen Küste Indiens ungefähr parallel.

b. Ganz örtliche Störungen fanden wir verhältnifsmäfsig selten und sie waren stets nur auf einen kleinen Raum beschränkt. Gewöhnlich liefs sich deutlich erkennen, dafs sie in directem Zusammenhange mit der Beschaffenheit des Bodens oder der Felsarten standen: etwas häufiger waren sie im Allgemeinen in der Nähe des magnetischen Aequators; nur in den Khássia-Gebirgen fanden wir einmal eine sehr bedeutende, wo die Gröfse der Störung 6° betrug.

Abweichungen von einem allgemeineren Charakter fanden wir in Assám, auf beiden Seiten des Brahmapútra. Hier ist die Declination geringer als man erwarten sollte, während sie am Fufse des östlichen Himálaya, in Bhután, wo ein kleinerer Theil der Vorstufen aus Granit besteht, etwas zu grofs ist. Auch die Linie von 2° 30′ ist unregelmäfsig, wenn man sie nach den Iravádi zu fortsetzt. In Utakamánd, in den Nílgiris, beträgt die Declination 20′ zu viel.

c. Die Zone der raschesten Zunahme liegt zwischen 29—34° nördlicher Breite und 80—71° östlicher Länge. Die Lage der centralen Masse des Himálaya und des Karakorúm scheint auf sie nicht ohne Einflüsse zu seyn.

d. Im Karakorúm und Kuenlúen fanden wir die Declination gröfser als sie bisher auf magnetischen Karten angegeben war.

e. Drei kleine Kärtchen zeigen die Declination in den früheren Jahrhunderten von 1600—1800; man sieht dar-

aus, dafs die Linie ohne Abweichung sich immer mehr, und zwar sehr bedeutend, nach Westen herüber geschoben hat.

2. Inclination.

Die Indische Halbinsel liegt in der Zone der raschen Zunahme der Inclination mit der Breite, welcher mehr oder minder den magnetischen Aequator um die ganze Erde begleitet.

Diese Zone der raschen Zunahme ist nach unseren Beobachtungen für Indien etwas breiter, als man sie bisher angenommen hat. Der magnetische Aequator zeigt eine kleine aber sehr bestimmte Krümmung nach Norden oberhalb Ceylon. Innerhalb der letzten 10 Jahre hat er sich mehr nach Norden gewandt.

Die isoklinischen Linien sind die regelmäfsigsten in Beziehung auf ihre Form unter den drei Elementen. Ihr gegenseitiger Abstand verändert sich sehr wenig. Cherra Púnyi, und Mahabaléshvar, beides Orte, in denen die jährlich fallende Regenmenge ein Maximum erreicht, sind zugleich Regionen localer Unregelmäfsigkeiten für die Inclination, welche hier zu gering ist.

Die eigenthümliche Modification, welche wir bei den isodynamischen Linien hervorheben werden, findet sich nicht bei der Inclination im südlichen und Central-Indien, wohl aber findet sich ähnlich wie bei den isodynamischen Linien eine Depression längs dem ganzen südlichen Fufse des Himálaya.

Einen Einflufs der Höhe konnten wir innerhalb zwei bis drei Minuten nicht beobachten; solche Unterschiede sind überhaupt so geringe Gröfsen, dafs sie aufserhalb der Gränzen der absoluten Bestimmung für jene Instrumente liegen, wie man sie jetzt zur Bestimmung dieses Elementes hat.

Kleine locale Störungen sind zwar nicht selten, aber im Allgemeinen nur dann bemerkbar, wenn das Instrument absichtlich auf den Boden selbst gestellt wird. Die Gröfse der Störungen ist im Allgemeinen so gering, dafs sie vollständig verschwindet, sobald man das Instrument, wie es

gewöhnlich geschieht, einige Fufs über dem Boden aufstellt.

Für die Linien gleicher verticaler Intensität haben wir keine eigenen Karten gegeben, da die Linien analog den isoklinischen sich verändern; von dieser Uebereinstimmung kann man sich leicht überzeugen, wenn man bei den einzelnen Stationen die Werthe der Inclination mit jener der verticalen Intensität vergleicht.

3. Totale Intensität.

Dieses Element hat ganz unerwartete Modificationen gezeigt, die auch für allgemeine Betrachtungen über die magnetischen Verhältnisse der Erde nicht ohne Interesse seyn dürften.

Die Linien, welche durch das Innere von Indien gehen, erleiden zwei bestimmte Modificationen. Es besteht in Central-Indien eine Region von grofser relativer Zunahme der totalen Intensität, eine Region, welche sich von Nágri über Jáblpur und Bellari bis Utukamand erstreckt; ja selbst wenn wir diese Stationen bei der Construction der magnetischen Linien nicht unmittelbar einschliefsen, so bleibt dessenungeachtet eine bedeutende Biegung nach Süden in einer Ausdehnung und mit einer Bestimmtheit, die, soviel wir wissen, bis jetzt noch nirgends beobachtet wurde.

Eine andere Modification ist die Abnahme der totalen Intensität längs dem Südfufse des Himálaya, besonders längs dem östlichen Theile. Die Ursachen dieser Modification sind, wie wir glauben, folgende:

Die mächtige Wirkung einer tropischen Insolation verändert bedeutend die physikalischen und magnetischen Eigenschaften des Bodens, besonders jener Thonschichten, welche in verschiedener Dicke so ausgedehnte Flächen Central-Indiens bedecken. Durch den Einfluſs der Insolation erleiden diese Schichten eine Veränderung ähnlich dem Unterschiede zwischen gewöhnlichem Thon und gebranntem Thon.

Die Ausdehnung dieser störenden Ursache und der Um-

stand, dafs sie der Oberfläche so nahe liegt, scheint die magnetische Intensität entschieden zu vermehren. Diese Ansicht ist noch durch den Umstand unterstützt, dafs die subtropische Region, in welcher wegen der grofsen Regenmenge der Boden sehr feucht ist und wo die directe Insolation sehr geschwächt ist, sich als eine Zone relativer Abnahme der magnetischen Intensität zeigt.

Obwohl eine Zunahme der Temperatur eine Abnahme des Magnetismus erwarten lassen sollte, so kann man doch nicht dieses Gesetz auf die isodynamischen Linien in Central-Indien anwenden, da hier permanente Veränderungen in der physikalischen Beschaffenheit des Bodens allmählich hervorgebracht werden.

Aufser Indien giebt es wohl nur wenige tropische Gegenden, welche, in Folge ihrer Gestalt und Gröfse, den Einfluſs zeigen können, welchen grofse Flächen tropischen Bodens im Gegensatz zu Oceanen ausüben.

Für die totale Intensität liefs sich, obwohl unsere höchste Station über 18000 Fufs hoch war, kaum ein Einfluſs der Höhe erkennen.

Darin stimmen unsere Beobachtungen mit jenen überein, welche in anderen Theilen der Erde gemacht wurden und besonders mit jenen von Lamont.

IV. *Polarlicht, magnetische Perturbationen und Sonnenflecken, beobachtet von Ch. Hansteen in Christiania.*

Da ich durch Beobachtungen über die Zeit von 300 horizontalen Schwingungen eines magnetischen Stahlcylinders zu verschiedenen Tageszeiten zwischen 8 Uhr Vormittags bis 10 Uhr Nachmittags von 1820 bis 1827 bemerkt hatte, dafs das Minimum der horizontalen Intensität eintrat unge-

fähr um 10 Uhr Vormittags, und das Maximum nahe eine Stunde vor Sonnenuntergang, so vermuthete ich, dafs eine ähnliche Variation sich auch bei der Inclination zwischen diesen zwei Zeitpunkten des Tages zeigen müfste. Nachdem ich in 1838 in Besitz eines vortrefflichen Inclinatoriums von Gambey mit zwei Nadeln gekommen war, fing ich an, immer die Neigung an diesen zwei Zeitpunkten des Tages, abwechselnd mit beiden Nadeln in verschiedenen Monaten zu beobachten. Seit Mai 1855 habe ich diese Beobachtungen in *jedem Monate* des Jahres wenigstens 5, öfters 8 bis 10 Tage beobachtet, und dabei immer gleichzeitig das Bifilar von einem Gehülfen beobachten lassen.

Die *tägliche Variation* der Inclination (Ueberschufs der Vormittags- über die Nachmittags-Beobachtung) fand ich im Mittel aus verschiedenen Jahren wie folgt:

Januar	0′,373	4 Jahren
Februar	0 ,239	4 »
März	0 ,974	4 »
April	2 ,185	7 »
Mai	3 ,155	6 »
Juni	3 ,231	8 »
Juli	2 ,787	6 »
August	1 ,766	6 »
September	1 ,831	6 »
October	1 ,227	4 »
November	0 ,928	4 »
December	0 ,239	3 »

Die tägliche Variation wächst folglich, ebenso wie die horizontale Intensität, sehr regelmäfsig von der Wintersonnenwende bis Juni, und nimmt nachher ebenso regelmäfsig ab bis December. Die einzelnen Beobachtungen haben selten mehr als ein Paar Zehntel-Minuten von den angeführten Mittelzahlen abgewichen. Nur im December, da die tägliche regelmäfsige Variation geringe ist, und die unregelmäfsigen Perturbationen häufig, hat etliche Mal die Nachmittags-Inclination die Vormittags-Inclination um et-

liche Zehntel-Minuten überstiegen, oder die Variation war negativ.

Seit Anfang April 1859 fingen plötzliche und unerwartete Unregelmäfsigkeiten an sich zu zeigen, indem die Vormittags-Inclination ungewöhnlich grofs und die Nachmittags-Inclination noch mehr ungewöhnlich klein war. Die folgende Tafel enthält die am meisten auffallenden, zugleich mit dem gleichzeitigen Stande des Bifilars, reducirt auf eine Normal-Temperatur von + 5° R. In den hellen Sommernächten Mai bis September kann das Nordlicht nicht gesehen werden. Noch ist zu bemerken, dafs die Scale des Bifilars nur bis 900 geht, und dafs, wenn der Stand diesen Punkt überschreitet, er auf eine weniger genaue Art durch Hinstellung einer Hülfsscale bestimmt werden mufs.

1859.		Vormittag.	Inclination.	Stand des Bifilars.	Nachmittag.	Inclination.	Stand des Bifilars.	Variation. Inclinat.	Variation. Bifilar.	
April	14	10h 37m	71° 25′,724	689,62	5h 53m	71° 20′,212	795,26	+ 5′,512	—105,64	Hell, Unruhe Nachmittag
	20	10 23	24,574	710,08	6 10	20,845	779,53	+ 3,729	— 69,45	Nebel
	21	10 30	23,818	715,88	6 15	70 56,344	1201	+27,474	—485	Nordlicht Abends
	23	10 24	25,492	695,55	6 19	71 18,448	827,25	+ 7,044	—131,70	Nordlicht-Bogen Abends
Mai	11	10 15	71° 20,720	717,68	6 25	71 19,534	796,00	+ 4,186	— 78,32	Hell
	12	10 30	21,987	708,79	6 27	17,076	809,66	+ 4,911	—100,87	do.
	15	10 14	23,950	704,87	6 7	19,729	790,75	+ 4,221	— 85,88	do.
	19	10 12	22,812	708,96	6 20	10,290	960,34	+12,556	—251,38	do.
Jun	7	10 20	71° 23,916	705,26	6 24	71 17,396	777,53	+ 6,520	— 72,27	Hell
	8	10 20	23,625	697,80	6 25	6,609	993,74	+17,016	—295,94	do.
	16	10 18	23,591	707,35	6 20	19,224	780,07	+ 4,367	— 72,72	Regen
Juli	10	10 17	71° 21,730	720,00	6 24	71 17,205	794,90	+ 4,525	— 74,96	
	11	9 51	25,158	681,95	7 7	17,280	806,23	+ 7,878	—124,28	

Juli	11	10h 31m	71°	25′,205	692,85	6h 32m	71°	8′,546	961,35	+16′,659	−268,50	
	14	10 18		23,332	693,88	6 19		18,916	763,56	+ 4,416	− 69,68	Hell, cumulus
	19	10 24		27,010	647,73	6 28		14,675	829,47	+12,335	−181,74	Stark südl. WWind
	21	10 24		23,849	709,78	6 20		19,554	768,40	+ 4,295	− 58,62	Hell
August	22	10 28	71	24,459	698,36	6 14	71	16′,949	831,26	+ 7,510	−133,90	Dunstig
	29	10 21		31,556	642,77	5 13		19,796	821,91	+11,760	−179,14	Starkes Nordlicht am 28. und in der Nacht
September	2	10 23	71	29,012	637,56	4 16	70	26,978	1438,91	+62,034	−801,35	Strahlendes Nordlicht um 12 Uhr Abends
	2	—		—	—	6 36	71	5,794	1020,91		−383,35	
	16	10 27		24,789	695,12	5 39		19,999	844,06	+ 4,788	−148,94	
	18	10 38		26,465	676,94	5 34		21,842	775,10	+ 4,623	− 98,16	
	27	10 20		26,964	684,90	5 18		21,324	767,23	+ 5,640	− 82,33	Nordlicht den 26. Abends
October	8	10 26	71	27,786	727,61	5 12	71	23,988	775,64	+ 3,796	− 48,03	Zweifelhaft Vormittag
	12	10 41		26,604	687,70	4 58		28,750	635,12	− 2,146	+ 52,58	Nordlicht 17. Nachmittag
	18	10 24		30,394	666,48	4 40		10,708	1082,20	+19,689	−355,72	» 18. Abends
	21	10 26		26,455	702,96	4 32		10,244	962,1	+16,211	−259,14	

Hieraus ersieht man 1) dafs die Inclination am Vormittage gröfser ist, als am Nachmittage, die horizontale Intensität dagegen kleiner, mit der einzigen Ausnahme am 12. October, wo das umgekehrte Verhältnifs stattfindet. 2) Dafs die Gröfse der täglichen Variation der Inclination und der horizontalen Intensität sehr nahe mit einander proportional sind. Im Mittel aus den täglichen gröfsten Inclinationen am Vormittage und aus den kleinsten am Nachmittage, und aus dem gleichzeitigen Stande des Bifilars habe ich nämlich gefunden, dafs

Inclination.		Bifilarstand.
71° 29′,493	correspondirt mit	648,63
70 59,449	» »	1116,48
Differenz + 30,044	» »	467,85

Folglich giebt eine *Abnahme* von 15,572 Scalentheilen des Bifilarstandes, eine *Zunahme* der Inclination von 1′. Um die nahe Uebereinstimmung dieses Verhältnisses mit den Beobachtungen zu zeigen, habe ich folgende Vergleichungen gemacht.

		Variation beobachtet		Berechnet
		Bifilar	Inclination	Inclination
April	14	— 105,64	+ 5′,512	+ 6′,784
	21	— 485,00	+ 27,474	+ 31,152
	23	— 131,10	+ 7,044	+ 8,419
Mai	12	— 100,87	+ 4,911	+ 6,477
	19	— 251,38	+ 12,526	+ 16,143
Juni	8	— 295,94	+ 17,016	+ 19,004
Juli	11	— 124,28	+ 7,878	+ 7,981
	11	— 268,50	+ 16,659	+ 17,242
	19	— 181,74	+ 12,335	+ 11,671
August	22	— 139,90	+ 7,510	+ 8,599
	29	— 179,14	+ 11,760	+ 11,504
September	2	— 801,35	+ 62,032	+ 51,460
	2	— 383,35	+ 23,218	+ 26,983
	16	— 148,96	+ 4,788	+ 9,565
	18	— 98,16	+ 4,623	+ 6,304
	27	— 82,33	+ 5,640	+ 5,287
October	12	+ 52,58	— 2,146	— 3,376
	18	— 355,72	+ 19,686	+ 22,843
	21	— 259,14	+ 16,211	+ 16,611

Bei den kleineren Variationen der Inclination ist die berechnete etwas zu grofs, bei den gröfseren zu klein.

Um die grofsen und plötzlichen Veränderungen der horizontalen Intensität zu zeigen in den merkwürdigen Tagen vom 28. August bis 6. September, wo das Polarlicht eine starke Störung der Telegraphen hervorbrachte, will ich folgende Beobachtungen des Bifilarstandes in Christiana anführen.

1859.	Tageszeit.	Bifilar.	1859.	Tageszeit.	Bifilar.	1859.	Tageszeit.	Bifilar.	
Aug. 28	9h 22m Vorm.	704,09	Aug. 29	10h 35⅓ Vorm.	715,55	Sept. 2	10h 11m Vorm.	608,27	
	2 10 Nachm.	764,98		1 55 Nachm	941,50		10 36 »	657,53	
29	9 28 Vorm.	243,00		2 17 »	914,15		11 29 »	616,87	
	9 43 »	349,30		5 11 »	823,45		2 25 Nachm.	1381,77	
	10 5⅓ »	628,59		5 25 »	840,85		4 27 »	1438,91	
	10 6⅔ »	618,31		5 35 »	801,42		5 30 »	1104,69	
	10 8 »	623,33	30	9 19 Vorm.	670,10		6 30 »	1020,41	
	10 9⅓ »	638,78		9 58 »	674,80	3	9 21 Vorm.	650,12	
	10 10⅔ »	612,81		0 45 Nachm.	707,17		1 58 Nachm.	926,13	Nordlicht
	10 12 »	573,91		1 55 »	751,18	4	9 19 Vorm.	670,05	
	10 13⅓ »	550,81		5 30 »	732,08		0 39 Nachm.	718,40	
	10 14⅔ »	531,81		5 45 »	734,26		1 58 »	891,37	
	10 27 »	709,11	31	9 16 Vorm.	667,72		4 28 »	1034,20	
	10 28⅓ »	698,88		1 55 Nachm.	737,95		4 35 »	969,00	
	10 29 »	674,74	Sept. 1	9 21 Vorm.	678,02		4 45 »	959,00	N. L. Ab.
	10 30⅓ »	670,18		2 5 Nachm.	711,26	5	9 14 Vorm.	705,15	
	10 31⅔ »	693,78	2	9 21 Vorm.	607,70		2 15 Nachm.	1060,49	N. L. Ab.
	10 33 »	723,43		9 41 »	757,40	6	9 11 Vorm.	641,85	
	10 34⅓ »	718,93		9 49 »	780,07		2 5 Nachm.	806,25	N. L.

Bei den schnell auf einander folgenden Variationen am 29. August ist jeder Bifilarstand ein Mittel aus drei auf einander folgenden gröfsten Elongationen; bei den übrigen ist der Stand berechnet nach der von Gaufs vorgeschlagenen Methode; alle reducirt auf die Normaltemperatur.

Bei dem prachtvollen Nordlichte am 18. October wurden noch folgende Beobachtungen des Bifilarstandes aufgezeichnet:

Oct. 18	$9^h\,16^m$	Vorm.	+678,87	$4^h\,54^m$	Nachm.	+1022,20	$9^h\,29^m$	−138,8
	10 20	»	+682,62	8 14	»	+ 550,67	9 33	+229,23
	10 39	»	+650,94	8 39	»	+ 518,17	10 4	+581,51

Zwischen $4^h\,54'''$ und $9^h\,29''$, da der Stand auf der andern Seite des Nullpunktes war, war folglich die gröfste Variation = 1161 Scalentheile. Jeder Scalentheil gilt $\frac{1}{15970}$ der horizontalen Intensität; folglich war die Variation = $\frac{1}{13{,}76}$ der horizontalen Intensität.

Welchen Einflufs die Störungen der horizontalen Intensität auf die totale Intensität und ihre verticale Componente gehabt hat, kann man auf folgende Weise untersuchen. Bezeichnet R die totale Intensität, H und V ihre horizontale und verticale Componenten, i die Inclination, so ist

$$V = H \operatorname{tang} i,\quad R = H \sec i.$$

Da die Inclination i beobachtet ist, und H aus dem correspondirenden Bifilarstande berechnet werden kann, so könnte man zu dem Werthe von H und i in der ersten Tafel die zugehörigen Werthe von V und R berechnen, wenn blofs der zu einem gewissen Bifilarstande gehörige Werth von H bekannt ist. Aus Beobachtungen im Juli und September 1859 habe ich gefunden, dafs der Bifilarstand 721,6 zu der horizontalen Intensität H = 1,5687 in Gaufs'schen Einheiten gehört. Da es aber hier blofs mein Zweck war zu untersuchen, ob V und R zugleich mit H vom Vormittag bis Nachmittag auch zunehmen, so habe ich, um die Rechnung zu erleichtern, den Werth von H für je-

den Vormittag als Einheit angenommen, und aus der in der Tafel angeführten Variation des Bifilars in Scalentheilen den nachmittägigen Werth von H berechnet, und aus beiden Werthen von H und i endlich die Werthe von V und R berechnet.

1859.	Tageszeit.	i.	H.	V.	R.	Variation des Bifil.
April 21	10h 30m	71° 23',8	1,0000	2,9709	3,1347	485,0
	6 15	70 56,3	1,0304	2,9821	3,1550	
23	10 24	71 25,5	1,0000	2,9757	3,1393	131,7
	6 19	18,5	1,0082	2,9800	3,1460	
Mai 12	10 23	71 22,0	1,0000	2,9657	3,1298	100,9
	6 27	17,1	1,0063	2,9704	3,1367	
19	10 32	71 22,8	1,0000	2,9680	3,1317	251,4
	6 30	10,3	1,0175	2,9789	3,1472	
Juni 8	10 20	71 23,6	1,0000	2,9703	3,1340	295,9
	6 25	6,6	1,0185	2,9766	3,1460	
Juli 11	9 51	71 25,2	1,0000	2,9747	3,1384	124,3
	7 7	17,3	1,0078	2,9754	3,1414	
11	10 31	71 25,2	1,0000	2,9749	3,1382	268,5
	6 32	8,5	1,0168	2,9767	3,1458	
19	10 24	71 27,0	1,0000	2,9800	3,1433	181,7
	6 28	14,7	1,0114	2,9784	3,1455	
Aug. 22	10 28	71 24,5	1,0000	2,9727	3,1384	133,9
	6 14	17,0	1,0084	2,9761	3,1423	
29	10 21	71 31,6	1,0000	2,9932	3,1558	179,1
	5 13	19,8	1,0112	2,9927	3,1589	
Sept. 2	10 23	71 29,0	1,0000	2,9858	3,1488	801,3
	4 16	70 27,0	1,0502	2,9603	3,1414	
2	10 23	71 29,0	1,0000	2,9858	3,1488	383,4
	6 26	5,8	1,0240	2,9903	3,1608	
16	10 27	71 24,8	1,0000	2,9737	3,1374	148,9
	5 39	20,0	1,0093	2,9877	3,1536	
18	10 38	71 26,5	1,0000	2,9785	3,1419	98,2
	5 34	21,8	1,0061	2,9836	3,1486	
27	10 20	71 27,0	1,0000	2,9800	3,1433	82,3
	5 18	21,3	1,0082	2,9811	3,1517	
Oct. 18	10 24	71 30,4	1,0000	2,9898	3,1526	355,7
	4 40	10,7	1,0223	2,9992	3,1687	
21	10 26	71 26,5	1,0000	2,9785	3,1419	259,1
	4 32	10,3	1,0162	2,9804	3,1487	

Die totale Intensität und ihre verticale Componente nimmt folglich im Nachmittage zu, zugleich mit der horizontalen Componente, mit der einzigen Ausnahme in der ersten Vergleichung am 2. September, da die grofse Per-

turbation eintrat, und der Bifilarstand nicht vollkommen mit dem mittleren Zeitpunkte der Inclinationsbeobachtung, welche eine halbe Stunde einnimmt, zusammentraf.

Durch meine Beobachtungen der horizontalen Intensität und der Inclination von 1820 bis Ende 1859 habe ich eine periodische Schwankung von 11 Jahren in der seculären Veränderung gefunden, in welcher das Minimum der Inclination und das Maximum der horizontalen Intensität mit dem Minimum der von Prof. R. Wolf in Zürich bestimmten Periode von $11\frac{1}{9}$ Jahren der Sonnenflecken zusammentreffen. Da Hr. General Sabine aus den Beobachtungen des Unifilars auf den Brittischen Colonial-Observatorien eine Periodicität von etwa 10 Jahren in den irregulären Perturbationen, und Prof. Lamont in München eine ähnliche Periode von $10\frac{1}{3}$ Jahren in den täglichen regulären Variationen der Abweichung der Magnetnadel gefunden hat, welche ebenfalls mit den Epochen der Minima der Sonnenflecken zusammenfallen; und da endlich seit Anfang des Jahres 1859 eine Menge grofser Sonnenflecken sich gezeigt haben, ebenso wie sehr starke Erscheinungen des Nordlichtes, so fiel der Gedanke mir ein, dafs vielleicht eine Causalverbindung stattfinde zwischen Sonnenflecken, Nordlicht und magnetischen Perturbationen. Aus einem Briefe von Hrn. Professor R. Wolf im vorigen Jahre sehe ich, dafs er zugleich auf die selbige Idee gekommen ist.

Ich will hierbei zuletzt auf den Aeufserungen des verewigten Bessel über die Schwankungen der Lichtausströmungen der Halley'schen Kometen aufmerksam machen, welche eine Polarkraft, ähnlich der magnetischen, anzuzeigen scheinen.

Nordlicht-Erscheinungen in 1859.

Jan.	11.	10 Uhr	Ab.
	15.	4 »	strahlend, Bogen 10° Höhe.
Febr.	22.	10 »	Bogen.
	23.	10 »	Nordlicht hinter Wolken.

Febr.	24.	8 »	Bogen bis in die Nacht sehr stark.
	27.	10 »	Niedriger schwacher Bogen.
März.	5.	8 »	Schwach.
	25.	8 bis 10 Uhr	Bogen bis 45° Höhe, flammend.
	26.	10 »	Stark flammender Bogen.
	30.	8 »	Strahlender Bogen.
	31.	$9^h 25^m$ bis $9^h 45^m$	unregelmäfsige Bogen.
April.	5.	10 »	Bogen 8° hoch.
	14.	10 »	Spuren, ☾ Schein.
	21.	10 »	Sehr stark. Corona tiefroth.
	22.	10 »	Ueber den ganzen Himmel, heftig flammend.
	24.	12 »	Bogen 8 bis 10° hoch.
	25.	10 »	Spuren.
	29.	10 »	Nordlicht angegeben vom Bifilare, aber nicht gesehen, da der Himmel bezogen war.
Aug.	28.	10 bis 13 Uhr	sehr stark flammend.
Sept.	2.	12 »	Strahlend und flammend.
	3.	10 »	Strahlend über den ganzen Himmel.
	4.	10 »	bis in die Nacht strahlend.
	5.	10 »	Prachtvoll.
	6.	10 »	Ein schwacher Bogen 6 bis 8° breit.
	26.	10 »	Schwacher Bogen.
	27.	10 »	Bogen 10 bis 15° Höhe.
Oct.	1.	$7\frac{1}{2}$ bis 10 Uhr	mehrere Bogen.
	6.	10 »	Bogen 10° Höhe.
	17.	9 bis 14 Uhr	sehr prachtvoll.
	18.	$7\frac{1}{2}$ »	Strahlend und flammend über den ganzen Himmel.
	20.	10 »	Unregelmäfsige Bogen.
	21.	6 bis $14\frac{1}{2}$ Uhr	stark strahlend.
	22.	10 »	Schwacher Bogen.
	23.	10 »	» »
	27.	10 »	Spur eines Bogens.
	31.	7 bis $8\frac{1}{2}$	Regelmäfsiger Bogen.

Nov.	12.	10 bis 14 bis 15	Uhr	stark strahlend.
	15.	10 »		Schwach.
	24.	10 »		Strahlend.
	29.	10 »		Schwache Spur eines Bogens.
Dec.	13.	5 bis 8	Uhr	stark strahlend.
	14.	10 »		Spur.
	16.	5 bis 6	Uhr	Bogen.

V. *Ueber die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen und gemischten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe; von G. Magnus.*

Bekanntlich nahm man seit Rudberg's [1]) Untersuchungen über die aus einer kochenden Salzlösung sich entwickelnden Dämpfe allgemein an, dafs die Temperatur dieser letzteren stets genau gleich der des Dampfes sey, welcher aus reinem unter demselben Drucke kochenden Wasser entweicht. Die auffallende Erscheinung, dafs die Temperatur jener Dämpfe stets um mehrere Grade niedriger ist, als die der Salzlösung, aus welcher sie hervorgehn, pflegte man dadurch zu erklären, dafs der Wasserdampf, sobald er die Oberfläche der Lösung verläfst, sich ausdehne und in Folge dieser Ausdehnung sich abkühle. Diese Erklärung setzt voraus, dafs der Dampf der, so lange er innerhalb der siedenden Lösung sich befindet, keine andere Temperatur als diese Lösung haben kann, als gesättigter Wasserdampf von dieser Temperatur die Oberfläche der Flüssigkeit verlasse. Dafs dieſs jedoch nicht der Fall ist, geht theils aus älteren Versuchen hervor, welche Hr. Biot in seinem *Traité de Physique, T. I, p.* 185 anführt, bei denen die Spannkraft des Wasserdampfes sich verminderte, sobald in dem noch flüssig

1) Pogg. Ann. Bd. XXXIV, S. 257.

vorhandenen Wasser ein Salz aufgelöst wurde, theils aus Versuchen, welche ich selbst veröffentlicht habe [1]), bei denen die Verminderung der Spannkraft ebenso eintrat, wenn die Lösung eines Salzes mit den Dämpfen aus reinem Wasser in Berührung gebracht wurde. Aufserdem enthält die umfangreiche Untersuchung des Hrn. Dr. Wüllner [2]): Ueber die Spannkraft des Wasserdampfs aus wässerigen Salzlösungen, zwar nicht für die Temperaturen, bei welchen die Lösungen unter dem mittleren Drucke der Atmosphäre kochen, aber doch für niedrigere Temperaturen die Angaben um wie viel die Spannung des aus der Salzlösung sich entwickelnden Dampfes geringer ist als die von Wasserdampf, der bei derselben Temperatur gesättigt ist. Wenn hiernach die Dämpfe, in dem Augenblick wo sie die Salzlösung verlassen, gewifs keine gesättigten Wasserdämpfe sind, so wäre es doch möglich dafs sie eine Dichtigkeit besäfsen, die gröfser wäre als die der Wasserdämpfe von der Temperatur der Lösung und unter dem Drucke einer Atmosphäre, und dafs durch diesen Ueberschufs ihre Ausdehnung erfolgte.

Hr. Regnault [3]) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die Beobachtungen Rudberg's, die er vollkommen richtig befunden, darin ihren Grund haben möchten, dafs das im Dampf befindliche Thermometer beständig von verdichtetem Wasserdampf benäfst ist; denn in diesem Falle kann es keine höhere Temperatur annehmen als die, bei welcher das reine Wasser unter dem vorhandenen Drucke siedet. Hr. Regnault vermochte indefs keine Stelle in dem Dampfraume aufzufinden, wo das Gefäfs des Thermometers nicht von Wasser benäfst war, nur durch Anwendung von Schirmen fand er, dafs dasselbe ganz nahe über der Oberfläche der Flüssigkeit frei von Wasser war, und eine höhere Temperatur als 100° C. zeigte, und zwar eine um so höhere,

1) Pogg. Ann. Bd. LXI, S. 250.
2) Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 529.
3) *Comptes rendus T. XXXIX, p.* 306. Pogg. Ann. Bd. XCIII, S. 543.

je mehr es dieser Oberfläche genähert wurde. Es ist schwierig die Beobachtung des Hrn. Regnault zu wiederholen, wenn man sicher seyn will, dafs die höhere Temperatur dicht über der Flüssigkeit, nicht von der Strahlung herrührt, welche von ihrer Oberfläche, oder von dem Theile der Gefäfswand ausgeht, der dicht über der Flüssigkeit sich befindet. Hr. Dr. Wüllner[1]) hat zwar vor Kurzem aus theoretischen Betrachtungen zu beweisen gesucht, dafs die aus kochenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe überhitzte, d. i. nicht gesättigte Dämpfe seyn müfsten. Gewifs aber bleibt es wünschenswerth ein Mittel zu besitzen, durch das man die höhere Temperatur derselben leicht und sicher nachweisen kann. Hr. Rüdorff, der seit längerer Zeit in meinem Laboratorium beschäftigt ist, hat ein solches aufgefunden. Es besteht darin, das Thermometer mit dem man die Temperatur des Dampfes bestimmen will, bevor man es in denselben einführt, bis zu einer Temperatur zu erwärmen, die höher ist als der Kochpunkt der Lösung. Am besten geschieht diese Erwärmung in einem Luftbade, aus dem man das Thermometer schnell in den mit Dampf erfüllten Raum bringen kann.

Aufser diesem Mittel glaubte Hr. Rüdorff noch ein anderes gefunden zu haben. Bringt man nämlich das Thermometer zunächst in die kochende Salzlösung und nachdem es die Temperatur derselben angenommen hat, in den Dampfraum, so ändert sich sein Stand kaum merklich. Er bleibt unverändert bis das an dem Stiel des Thermometers niedergeschlagene und von demselben herabfliefsende Wasser die Salzlösung verdrängt und statt ihrer das Gefäfs des Thermometers bedeckt. Um diefs Herabfliefsen des Wassers zu hindern, ist es zweckmäfsig das Thermometer über dem Gefäfs mit einem Bausch von Fliefspapier zu umgeben. Noch zweckmäfsiger aber ist es das Gefäfs selbst in Fliefspapier einzuhüllen, dann in die siedende Lösung zu tauchen, und hierauf in den Dampfraum zu bringen. Diese Art die Temperatur der Dämpfe zu bestimmen, ist jedoch nicht be-

1) Pogg. Ann. Bd. CX, S. 387.

weisend, denn bringt man das Thermometer, nachdem es in die kochende Salzlösung getaucht worden, in Dämpfe, die sich aus reinem kochenden Wasser entwickeln, so behält es ebenfalls die höhere Temperatur der kochenden Salzlösung. Selbst wenn man das Thermometer in eine kalte concentrirte Lösung taucht und es dann in die Dämpfe bringt, welche sich aus reinem kochenden Wasser entwickeln, so erwärmt es sich bis zu einer Temperatur, die höher als 100° C. ist. Es geht hieraus hervor, dafs man mit Wasserdämpfen von 100° eine Salzlösung bis über diese Temperatur zu erwärmen vermag, wenn man die Dämpfe in die Lösung einleitet. Diese Thatsache ist aber nicht neu. Hr. Faraday [1]) hat schon im Jahre 1822 eine Note in den *Annales de Chimie et de Physique* veröffentlicht, in welcher er Versuche beschreibt, bei denen die Kugel eines Thermometers mit Salzen bestreut und dann einem aus Wasser sich entwickelnden Dampfstrome ausgesetzt wurde. Das Thermometer nahm dann stets eine höhere Temperatur als 100° C. an, besonders wenn es horizontal gehalten wurde, um zu verhindern, dafs das an dem Stiel sich niederschlagende Wasser an demselben herabfliefse und das Salz abspüle. Noch entschiedener beobachtete Hr. Faraday die Erwärmung, wenn er die Kugel seines Thermometers mit leinenem oder wollenem Zeuge umgab und dann mit Salz bestreute.

Bei der Veröffentlichung jener Note hat Hr. Gay-Lussac als Redacteur der *Annales de Chimie et de Physique* derselben einige Bemerkungen folgen lassen, in denen er zunächst behauptet, dafs die in derselben enthaltene Thatsache schon seit längerer Zeit in Frankreich bekannt gewesen sey, dafs man daselbst auch die Lösungen von Salzen durch Wasserdämpfe bis zu den Temperaturen erwärmt habe, bei welchen sie kochen, also bis zu Temperaturen, die höher sind als die der eingeleiteten Dämpfe. Alsdann sagt Hr. Gay-Lussac in Bezug auf die von Hrn. Faraday in jener Note gemachte Aeufserung: dafs der aus kochen-

1) *Tome XX, p.* 325.

den oder wässerigen Salzlösungen aufsteigende Dampf dieselbe Temperatur habe wie der von Wasser, welches unter demselben Drucke kocht. »*Sans invoquer ici le secours de la théorie, nous pouvons affirmer, d'après le témoignage irrécusable de l'expérience, que la temperature de la vapeur fournie par un liquide quelconque, sous une pression quelconque, est exactement celle de la couche liquide immédiatement en contact avec la vapeur* [1]).

Wahrscheinlich in Folge dieser Bemerkung hat Hr. Faraday die erwähnte Note erst im folgenden Jahre 1823 in dem *Quaterly Journal of Science* abdrucken lassen, denn er sagt in dieser englischen Veröffentlichung: Er hätte verschiedene Versuche angestellt und Gay-Lussac's Behauptung richtig gefunden; aber er sey erstaunt gewesen über die Schwierigkeit bestimmte Resultate zu erhalten, nur indem er einen doppelten Kessel angewandt habe, der sowohl zwischen den Wänden als auch oben dieselbe Lösung wie im Innern enthielt, indem er das Thermometer bis zu einer höheren Temperatur erwärmte und dann in den Dämpfen abkühlen liefs, indem er während längerer Zeit den Versuch fortsetzte, sey er im Stande gewesen sich selbst zu überzeugen, dafs keine Anomalie bei dieser Erscheinung obwalte.

Ermittlung der Temperatur der Dämpfe aus kochenden Salzlösungen.

Aehnliche Schwierigkeiten wie die, welche Hr. Faraday erwähnt, haben sich auch bei Anwendung der Methode des Hrn. Rüdorff die Temperatur der Dämpfe durch ein vorher erwärmtes Thermometer zu ermitteln, herausgestellt. Es ist leicht einzusehen woher diese Schwierigkeiten kommen. Die Temperatur eines, in einem Dampfstrome befindlichen Thermometers hängt nämlich nicht von der Temperatur dieses Stromes allein ab, vielmehr empfängt das Thermometer auch Wärme durch Strahlung von den Wänden des mit Dampf erfüllten Raumes, und strahlt selbst von

1) Aehnliche Aeufserungen des Hrn. Gay-Lussac hat schon Rudberg in diesen Annal. Bd. XXXIX angeführt.

seiner Wärme gegen diese Wände aus. Haben diese letzeren eine niedrigere Temperatur als der Dampfstrom, so nimmt auch das Thermometer, selbst wenn ihm dieser Strom fortwährend Wärme zuführt, eine etwas niedrigere Temperatur als der Dampf an, sowie es, wenn die Temperatur der Wände höher ist, eine höhere annimmt. Nur wenn die Wände genau die Temperatur des Dampfes haben, kann auch das Thermometer genau diese Temperatur annehmen.

Ist die Temperatur der Wände so niedrig, dafs sich Wasser an ihnen niederschlägt, so kann auch die Temperatur des Dampfes in dieser Nähe der Wände nicht höher als 100° seyn. Wenn dann auch der Dampf in der Mitte des Stromes mehr als 100° haben sollte, so nähert sich doch die Temperatur des ganzen Dampfstroms um so mehr 100°, je weiter sich derselbe von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt. Man mufs deshalb vor Allem dafür sorgen, dafs die Wände so warm sind, dafs kein Niederschlag an ihnen eintreten kann. Andererseits aber mufs man sich hüten, dieselben bis zu der Temperatur der kochenden Lösung zu erhitzen, weil dann die von diesen Wänden ausgehende Strahlung das Thermometer erwärmen könnte, und aufserdem auch die Dämpfe selbst eine höhere Temperatur von den Wänden erhalten könnten.

Man kann sich deshalb wohl mittelst eines vorher erwärmten Thermometers überzeugen, dafs die Dämpfe, welche aus einer unter dem Druck der Atmosphäre kochenden Salzlösung entweichen, wärmer als 100° C. sind, um aber sichere Angaben nach diesem Verfahren zu erhalten, bedarf es verschiedener Vorsichtsmaafsregeln, die nur schwer erreicht werden, wenn man die Lösung in einem Kolben oder in einer Retorte kocht. Denn man mufs dafür sorgen, dafs der Dampfraum in seinem ganzen Querschnitt vom Dampf durchströmt werde, und dabei doch so weit sey, dafs das eingeführte Thermometer hinreichend von den Wänden entfernt bleibt. Dabei dürfen diese Wände, wie sich nach dem erwähnten von selbst versteht, nicht durch zufällige Umstände abgekühlt werden. Endlich mufs dafür

gesorgt seyn, dafs nichts von der Flüssigkeit gegen das Thermometer spritzt. Um diesen Anforderungen zu genügen, und um ganz sichere Resultate zu erhalten, habe ich den in Fig. 7 Taf. IV abgebildeten Apparat anfertigen lassen.

Derselbe besteht aus einem Gefäfs aus Blech *ABCD*, dessen cylindrische Wand mit einem weiteren Cylinder *EFGA* umgeben ist. Der Zwischenraum zwischen beiden wird bis zu derselben Höhe, wie das innere Gefäfs, mit derselben Salzlösung gefüllt. Die Dämpfe, welche sich beim Kochen in dem inneren Gefäfse entwickeln, gelangen durch die in dem Deckel *BC* angebrachte Oeffnung *ss*, in das cylindrische Rohr *CK* und aus diesem, durch die in der Verlängerung *CL* desselben bei *a* angebrachte Oeffnung, in den Zwischenraum *EKCH*. Bei *K* ist das Rohr *CK* durch einen Kork verschlossen, damit man es besser reinigen kann. Aus dem Zwischenraum *EKCH* entweichen die Dämpfe zugleich mit denen, welche durch das Kochen der Lösung in diesem Zwischenraume entstehen, durch die in dem Deckel *FG* angebrachte Oeffnung *o*. Um das Thermometer *mn* in die kochende Lösung des inneren Gefäfses einführen zu können, geht das Rohr *bd* aus dem Deckel *BC* durch den oberen Deckel *FG*. Das Thermometer *ef* giebt die Temperatur der Dämpfe in dem Zwischenraume an. Beide Thermometer sind mittelst Korke in die Oeffnungen bei *d* und bei *t* eingesetzt.

Soll der Apparat benutzt werden, so entfernt man zunächst sämmtliche Thermometer und sodann die Deckel *BC* und *FG*. Darauf erhitzt man die Flüssigkeit bis sie sowohl in dem inneren Gefäfs als in dem Zwischenraum in vollem Kochen ist. Alsdann erwärmt man den Deckel *BC*, nachdem nicht nur bei *K* der Kork eingesetzt ist, sondern auch die Oeffnungen bei *L* und *d* mit gut passenden Korken verschlossen sind, über einer Lampe, bis zu einer Temperatur die beträchtlich höher als der Kochpunkt der Salzlösung ist, setzt denselben fest auf sein Gefäfs *ABCD*, indem man das Rohr *CL* durch den an dem äufseren Cylinder angebrachten Tubulus *pq* steckt, und

legt so schnell als möglich auch den Deckel *FG* auf. Dann verschliefst man den Raum zwischen der Röhre *CL* und dem Tubulus *pq* mit einem durchbohrten Kork, und ebenso den Zwischenraum zwischen der Röhre *db* und dem Tubulus *rl*. Danach wird der Kork bei *d* entfernt, und das Thermometer *mn* mittelst eines durchbohrten Korkes bei *d* fest eingesetzt, ebenso befestigt man, wenn es erforderlich ist, das Thermometer *ef* durch einen Kork in der Oeffnung *t*. Nun erst wird das Thermometer *ow*, nachdem es zuvor in einem Luftbade bis etwa 130° C. erwärmt worden, durch die Oeffnung bei *L*, die bis dahin mit einem Kork verschlossen war, eingeführt, und mittelst eines durchbohrten Korkes so befestigt, dafs kein Dampf bei *L* entweichen kann.

Dieses Thermometer *vw* sinkt dann langsam bis zu einer Temperatur, die um einige Grade niedriger als die der kochenden Lösung, aber höher als 100° ist. Hat man eine Salzlösung angewendet, deren Kochpunkt mit zunehmender Concentration steigt, so steigen stets beide Thermometer, sowohl das in der Lösung als auch das in den Dämpfen.

In dieser Weise waren, nachdem das im Dampf befindliche Thermometer aufgehört hatte zu sinken, die gleichzeitigen Temperaturen folgende:

Temperatur der Flüssigkeit.	Temperatur des Dampfes.	Differenz.
	Chlorcalciumlösung.	
107°,0 C.	105°,25	1,75
107 ,5	105 ,5	2,00
108 ,0	105 ,8	2,2
109 ,2	106 ,5	2,7
110 ,0	107 ,0	3,0
111 ,0	107 ,6	3,4
112 ,0	108 ,1	3,9
113 ,0	108 ,8	4,2
114 ,0	110 ,0	4,0
115 ,0	110 ,9	4,1
116 ,0	111 ,2	4,8

Temperatur der Flüssigkeit.	Temperatur des Dampfes.	Differenz.
	Salpeterlösung.	
106°,0 C.	104°,2	1,8
107 ,5	105 ,0	2,5
109 ,0	106 ,2	2,8
110 ,0	106 ,8	3,2
111 ,0	107 ,1	3,9
112 ,0	107 ,8	4,2
113 ,0	108 ,2	4,8
114 ,0	108 ,9	5,1
115 ,0	109 ,5	5,5
116 ,0	110 ,0	6,0
117 ,0	111 ,0	6,0
	Salpetersaures Natron.	
107 ,6	106 ,2	1,4
108 ,0	106 ,2	1,8
109 ,0	106 ,4	2,6
110 ,0	106 ,9	3,1
111 ,0	107 ,1	3,9
112 ,0	107 ,4	4,6
113 ,0	107 ,8	5,2
114 ,0	108 ,0	6,0
115 ,0	108 ,3	6,7
116 ,0	108 ,7	7,3
117 ,0	109 ,1	7,9
118 ,0	109 ,5	8,5

Diese Bestimmungen haben keinen absoluten Werth, denn bei ihrer Wiederholung in demselben Apparat und für dieselben Salzlösungen erhält man etwas andere Zahlen. Die Temperatur in dem Rohre *CK* mufs nämlich verschieden ausfallen, je nachdem die der Dämpfe in dem äufseren Gefäfse verschieden ist. Diese letztere aber ist bedingt durch die Abkühlung, welche der Apparat von aufsen erfährt. Denn in Folge dieser Abkühlung schlagen sich die

Dämpfe in dem äufseren Gefäfse nieder und daher kann die Temperatur in demselben nur wenig höher als 100° seyn. Wie hoch sie ist, läfst sich schwer bestimmen, weil von der kochenden Lösung stets gegen das Thermometer oder gegen den dasselbe schützenden Schirm spritzt. Würde man diefs Gefäfs noch mit einem ähnlichen dritten umgeben, so würde die Temperatur in diesem zweiten höher ausfallen, und dann würde auch die in dem inneren Gefäfse oder in der Röhre *CK* höher seyn.

Soviel ist indefs durch diese Versuche bewiesen, dafs die Dämpfe, welche aus kochenden Salzlösungen aufsteigen, eine höhere Temperatur als 100° haben, und eine um so höhere, je höher die Temperatur der kochenden Lösung ist. Dafs sie aber dieselbe Temperatur wie diese Lösung haben, ist mir nicht gelungen nachzuweisen und ich zweifle dafs diefs möglich seyn wird. Denn wenn die Wände des Dampfraumes auf der Temperatur der kochenden Lösung erhalten werden, so ist man, wie schon oben bemerkt, nicht sicher, dafs nicht die Erwärmung von diesen Wänden hervorgebracht ist, haben dagegen die Wände eine niedrigere Temperatur, so wird auch die Temperatur des Thermometers niedriger ausfallen.

Temperatur der Dämpfe gemischter Flüssigkeiten.

Nachdem aufser Zweifel war, dafs die Dämpfe aus kochenden Salzlösungen eine höhere Temperatur besitzen als ein, unter gewöhnlichen Umständen in dieselben eingeführtes Thermometer anzeigt, schien es mir nothwendig zu untersuchen, ob etwas ähnliches vielleicht auch bei den aus einer Mischung von zwei Flüssigkeiten entweichenden Dämpfen der Fall ist.

In einer Abhandlung »über das Sieden eines Gemisches zweier Flüssigkeiten und über das Stofsen solcher Gemische [1])« habe ich nämlich zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs der Dampf, welcher aus solcher Mischung entweicht, in der die obere oder specifisch leichtere Flüssig-

1) Pogg. Ann. Bd. XXXVIII, S. 481.

keit einen höheren Kochpunkt als die untere hat, eine Temperatur zeigt die nicht nur niedriger ist als die der kochenden Mischung, sondern auch niedriger als die, bei welcher die untere oder die Flüssigkeit kocht, welche den niedrigsten Kochpunkt hat.

Wiewohl von vornherein einleuchtet, dafs hierbei ganz andere Verhältnisse obwalten als bei den Salzlösungen, so wünschte ich doch Gewifsheit darüber zu erlangen, dafs bei diesen Mischungen die Anzeigen des Thermometers der Temperatur des Dampfes wirklich entsprechen. Ich brachte deshalb Terpenthinöl und Wasser, von beiden etwa gleiche Theile, in den oben erwähnten Apparat, so dafs sowohl der Stand des Wassers als auch des Terpenthinöls in dem Gefäfse und in seiner Umhüllung gleich hoch war. Als die Mischung vollständig kochte, wurde der Deckel *BC*, nachdem er stark erwärmt worden, aufgelegt und gleich darauf auch der Deckel *FG*, worauf die Thermometer mit den erwähnten Vorsichtsmaafsregeln eingeführt wurden.

Bei einem barometrischen Druck von 759^{mm} schwankte das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer zwischen 100°,5 und 101°,0. Das im Dampf befindliche sank bis 97° und blieb mit sehr geringen Schwankungen auf dieser Temperatur. Bei Wiederholung des Versuchs wurden fast genau dieselben Temperaturen erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs in den aus der kochenden Mischung zweier Flüssigkeiten sich entwickelnden Dämpfen die Anzeigen des Thermometers der Temperatur dieser Dämpfe wirklich entspricht, und dafs diese Temperatur, wie ich damals angegeben habe, niedriger ist, als die, bei welcher diejenige von den beiden Flüssigkeiten kocht, welche den niedrigsten Kochpunkt hat. Die Mischung aus Schwefelkohlenstoff und Wasser war schwierig in diesem Apparate zu untersuchen, weil derselbe nicht gestattete die Dämpfe zu condensiren, liefs man dieselben aber entweichen, so fingen sie leicht Feuer. Bei Anwendung eines Wasserbades konnte man die Flüssigkeiten in beiden Gefäfsen nicht gleichmäfsig im Kochen erhalten. Ich

habe mich indefs durch Versuche in Glasgefäfsen überzeugt, dafs auch in den Dämpfen dieser Mischung ein Thermometer, das erwärmt hineingebracht wird, stets eine Temperatur annimmt, die um ein oder ein Paar Grade niedriger als der Kochpunkt der Flüssigkeit ist. Dieser Kochpunkt selbst ist jedoch nicht constant. Schwefelkohlenstoff kocht bekanntlich bei sehr schwankenden Temperaturen. Die Temperatur, bei welcher die Spannkraft seiner Dämpfe gleich einer Atmosphäre ist, bei welcher er daher unter diesem Drucke kochen sollte, liegt etwas unter 47° C. Bisweilen nimmt er jedoch 56° C. an, ohne zu kochen. Auch wenn sich Platindraht oder Platinblech in demselben befindet, wird die Temperatur, bei welcher er kocht, nur wenig regelmäfsiger. Mit der Temperatur der kochenden Flüssigkeit schwankt auch die der aus ihr sich entwickelnden Dämpfe. Aehnlich verhält sich eine Mischung aus Schwefelkohlenstoff und Wasser, auch diese kocht nicht immer bei derselben Temperatur, und deshalb ist auch die Temperatur ihrer Dämpfe nicht immer dieselbe. Stets aber haben diese Dämpfe eine niedrigere Temperatur als die kochende Flüssigkeit.

Die geringe Constanz der Temperatur, welche gewisse Flüssigkeiten, wie z. B. der Schwefelkohlenstoff, und die aus ihnen entweichenden Dämpfe während des Kochens zeigen, läfst diese Temperaturen wenig geeignet erscheinen, um aus ihnen die Spannkräfte des Dampfes herzuleiten. Die Uebereinstimmung der nach dieser Methode von Hrn. Regnault gefundenen Spannkräfte des Wasserdampfs mit den von mir erhaltenen, zeigt nur, dafs bei dem Wasser, wenn es in einem kupfernen Gefäfse kocht, dergleichen Schwankungen nicht vorkommen.

VI. *Ueber die Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichts von eingetauchten Körpern; von Dr. Mohr in Coblenz.*

In den *Comptes rendus* vom Juni 1858 giebt Mêne eine Methode an, das Gewicht von Niederschlägen, ohne sie zu trocknen, zu bestimmen. In dem Auszuge daraus in Dinglers polytechn. Journal Bd. 149, S. 274 heifst es wörtlich:

»Diese Methode besteht darin, den Niederschlag, nachdem er sich vollständig gebildet hat, durch Decantiren sorgfältig auszuwaschen, und ihn dann mit Wasser in eine Dichtigkeitsflache zu bringen. Die Gewichtsdifferenz der mit reinem Wasser gefüllten Flasche und der den Niederschlag enthaltenden giebt das gesuchte Resultat.«

Wenn anders obiges Journal richtig ausgezogen hat, so ist diefs ein Pröbchen von leichtfertiger Behandlung einer Frage. Es wird vorausgesetzt, dafs der Niederschlag gar keinen Raum einnehme, und dafs die Dichtigkeitsflasche mit demselben ebenso viel Wasser enthalte, als ohne denselben. Von praktischer Seite wäre es allerdings ein Gewinn, wenn man gebildete Niederschläge ohne sie zu trocknen, unter Wasser gleich wägen könnte, und mit Rücksicht hierauf ist es von Interesse, die Idee zu prüfen, ob sie mit Beseitigung des begangenen Fehlers in der Analyse anwendbar sey.

Zunächst von theoretischer Seite. Jeder Körper verdrängt im Wasser ein ihm gleiches Volum Wasser, und verliert an Gewicht den Betrag des verdrängten Wassers. Es sey P (*pondus*) das absolute, und S sein specifisches Gewicht, so verliert er in Wasser eingetaucht $\frac{P}{S}$. Durch den Versuch in der Dichtigkeitsflasche findet man unmittelbar das Gewicht des Körpers weniger dem Gewicht eines gleichen Volums Wasser. Es heifse diese direct auf der Waage gefundene Zahl q, so haben wir zuerst

$$P = q + \frac{P}{S}$$

woraus

$$P = \frac{Sq}{S-1} \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

und umgekehrt

$$S = \frac{P}{P-q} \quad \ldots\ldots \quad (II).$$

Die Formel I dient dazu aus der Wägung im Wasser das absolute Gewicht, die Formel II das specifische Gewicht zu finden, wo, wie bekannt, das Gewicht eines gleichen Volums Wasser, $P-q$, in das absolute Gewicht, dividirt wird. Um zu zeigen, wie die Aenderungen der Gröfsen P und S von einander abhängen, füge ich den vorstehenden Gleichungen noch diejenigen hinzu, welche man aus derselben durch Differenziren erhält, nämlich

$$\frac{\partial P}{\partial S} = \frac{-q}{(S-1)^2} \quad \ldots\ldots \quad (III)$$

und

$$\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{-q}{(P-q)^2} \quad \ldots\ldots \quad (IV)$$

Die negativen Zeichen beider Differentialquotienten weisen darauf hin, was freilich auch schon aus den Gleichungen I und II erkannt werden kann, dafs P abnimmt, wenn S zunimmt und umgekehrt.

Betrachten wir zunächst die Gleichung III mit dem Nenner $(S-1)^2$. Der Nenner eines Bruches übt auf den Werth desselben einen um so gröfseren Einflufs aus, je kleiner er ist, d. h. je öfter er im Zähler enthalten ist. Wenn das spec. Gewicht der in Wasser einsinkenden Körper zwischen 23 und 1 liegt, so kann der Nenner $(S-1)^2$ jeden Werth zwischen 22^2 oder 484 und 1 haben. $S-1$ ist um so kleiner, je kleiner S ist, und übt also einen grofsen Einflufs auf die Gleichung III aus, und da in derselben P bestimmt werden soll, so geht daraus hervor *dafs das absolute Gewicht P sich bei niedrigen specifischen Gewichten nicht günstig durch Eintauchen in Wasser bestimmen lasse.*

In der Formel IV haben wir im Nenner die Gröfse $(P-q)^2$. $P-q$ ist aber das Gewicht des verdrängten Wassers. Je gröfser q wird, desto kleiner wird der Werth $P-q$; q ist aber grofs bei hohen specifischen Gewichten und es folgt daraus, dafs es bei denselben einen wichtigen Einfluſs auf das Resultat ausübt, der, wie oben, durch die Quadrirung noch erhöht wird. Man ersieht also:

dafs man das specifische Gewicht S bei specifisch schweren Körpern nicht günstig bestimmen könne;

und kehren wir diese beiden Resultate ins Gegentheil, so finden wir, dafs man beim Eintauchen das absolute Gewicht P bei spec. schweren, das specifische Gewicht S bei spec. leichten Körpern vortheilhaft bestimmen könne, oder dafs die hohen specifischen Gewichte merklich unsicherer sind als die niedrigen, und dafs sie überhaupt um so sicherer sind, je mehr sie sich dem spec. Gewichte des Wassers nähern.

P und q sind zwei durch die Waage bestimmte Gröfsen. Der Fehler, der in $P-q$ enthalten ist, wird beim Platin 21^2 oder 441 mal, beim spec. Gewichte 2 nur $(2-1)^2$ d. h. 1 mal begangen. Wir sehen also gleich voraus, dafs das von Mène vorgeschlagene Verfahren nur bei specifisch schweren Körpern Aussicht auf Erfolg verspricht. Es wurde deshalb eine praktische Prüfung vorgenommen.

Reiner Kupfervitriol wurde mit Zink gefällt und das ausgewaschene metallische Kupfer bei 14° R. mit destillirtem Wasser in die Dichtigkeitsflasche gebracht.

Die Flasche mit Kupfer wog 52,1315 Grm.
» » ohne » » 51,5760 »
also $q = 0{,}5555$ »

Nehmen wir nun das spec. Gewicht des Kupfers zu 8,91, so ist

$$P = \frac{8{,}91 \times 0{,}5555}{7{,}91} = 0{,}6257 \text{ Grm.}$$

Der Kupferniederschlag wurde in eine kleine Platinschale gespült, das Wasser abgegossen und über Wasserdampf vollständig ausgetrocknet.

Schale mit Inhalt wog 25,1163 Grm.
» ohne » » 24,4900 »
Substanz = 0,6263 Grm.

also sehr nahe der ersten Bestimmung mit einer Abweichung von 0,0006 Grm.

Legen wir nun von den vielen Bestimmungen des spec. Gewichtes einige unter, so erhalten wir

für das spec. Gew. des Kupfers.	Substanz.
8,9	0,62581 Grm.
8,81	0,62570 »
8,92	0,62560 »
8,93	0,62557 »
8,94	0,62546 »
8,95	0,62537 »

woraus ersichtlich, dafs wir bei jedem der angenommenen specifischen Gewichte ein analytisch ganz brauchbares Resultat erhalten hätten, da die Schwankung zwischen 8,9 und 8,95 im spec. Gewichte nicht einmal die Milligramme geändert hat; und umgekehrt sehen wir, dafs wir aus dieser Wägung durchaus nicht das spec. Gewicht des Kupfers ableiten können, weil wir bei der Wägung der Substanz durch einen Fehler, der noch nicht die Milligramme alterirt, Differenzen im spec. Gewicht zwischen 8,9 und 8,95 erhalten können. Unter Voraussetzung, dafs die Wägung der Substanz mit einem Fehler von 2 Milligrammen aufwärts und abwärts behaftet sey, erhalten wir

bei gleichbleibendem $q = 0{,}5555$ und
bei 0,623 Grm. Kupfer das spec. Gew. = 9,229
0,624 » » » » = 9,1
0,627 » » » » = 8,77
0,628 » » » » = 8,662.

So sind durch 1 Milligramm Substanz zuviel und zu wenig die spec. Gewichte 8,77 und 9,1 erhalten worden, die beide vollkommen falsch sind, und man erkennt leicht, wie geringen Werth man auf die Decimalen hoher specifischer Gewichte zu legen habe.

Da die Einwirkung kleiner Fehler in der Bestimmung des absoluten Gewichtes so bedeutende Veränderungen im spec. Gewichte hervorbringt, so finden wir auf theoretischem Wege ein Mittel, diese Fehler zu vermindern, darin, dafs wir zur Bestimmung des spec. Gewichtes grofse absolute Gewichte verwenden.

Gesetzt man habe einen Körper vom spec. Gew. 23, und habe auch 23 Grm. des Körpers in Händen, so ist $q = 22$ und also das spec. Gewicht $\frac{23}{23-22} = 23$. Gäbe nun eine zweite Wägung das absolute Gewicht um 1 Milligrm. höher, was bei 23 Grm. sehr leicht eintreten kann, so ergiebt sich das spec. Gewicht

$$= \frac{23{,}001}{23{,}001-22} = 22{,}97;$$

hätte man aber nur 0,23 Grm. Substanz gehabt, und diese in einer zweiten Wägung 1 Milligrm. höher gefunden, so ergiebt sich das spec. Gewicht

$$= \frac{0{,}231}{0{,}231-0{,}22} = \frac{0{,}231}{0{,}011} = 21.$$

und es ist durch einen Fehler von 1 Milligrm. das spec. Gewicht um 2 ganze Einheiten hinabgedrückt worden. Da nun die Empfindlichkeit unserer Waagen und die Richtigkeit der Gewichte bis zu 30 Grm. ziemlich an derselben Stelle liegen, so folgt nothwendig die Regel: *zur Bestimmung des spec. Gewichtes grofse absolute Gewichte anzuwenden.*

Wir haben bei dem Eintauchungsverfahren zwischen der Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes einen Gegensatz bemerkt, und es mufs also auch eine Stelle geben, wo die Bedingungen zur Bestimmung dieser beiden Gröfsen einander gleich sind, die wir nun aufzusuchen haben.

Dieser Fall tritt ein, wenn die beiden Differentialquotienten III und IV einander gleich sind, wenn also

$$\frac{\partial P}{\partial S} = \frac{\partial S}{\partial P}$$

oder wenn

$$\frac{-q}{(S-1)^2} = \frac{-q}{(P-q)^2}$$

und damit beide als reine Zahlen erscheinen, wenn

$$\frac{\partial \frac{P}{q}}{\partial S} = \frac{\partial S}{\partial \frac{P}{q}}$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial \frac{P}{q}}{\partial S} = \frac{-1}{(S-1)^2} \text{ und } \frac{\partial S}{\partial \frac{P}{q}} = \frac{-1}{\left(\frac{P}{q}-1\right)^2},$$

folglich ist die Wahrscheinlichkeit der Genauigkeit gleich, wenn

$$\frac{-1}{(S-1)^2} = \frac{-1}{\left(\frac{P}{q}-1\right)^2};$$

oder $S-1 = \frac{P}{q} - 1$, woraus

$$S = \frac{P}{q}$$

Im Allgemeinen ist aber nach Formel (II)

$$S = \frac{P}{P-q};$$

es ist also in diesem besonderen Falle, wo wiederum die Zähler einander gleich sind,

$$P-q = q$$

also

$$P = 2q$$

und dieser Fall tritt nur beim specifischen Gewichte 2 ein, dafs der Körper doppelt so viel wiegt, als sein Restgewicht im Wasser.

Bei dem specifischen Gewichte 2 ist die Wahrscheinlichkeit gleich grofs, das absolute Gewicht und das specifische durch Eintauchen zu bestimmen.

Wenden wir diesen Satz rückwärts auf die Formeln III und IV an, so ist nach III, wenn wir $S = 2$ annehmen

$$\text{III.} \quad \frac{-q}{(S-1)^2} = \frac{-q}{(2-1)^2} = -q;$$

und nach IV ist

$$\frac{-q}{\left(\frac{P}{q}-1\right)^2} \text{ ebenfalls } = -q,$$

da bei dem spec. Gewichte 2

$\frac{P}{q}$ immer $= 2$ ist, also $\left(\frac{P}{q}-1\right)^2 = 1$.

Der Bruch $\frac{P}{q}$ nimmt sehr rasch zu, wenn das spec. Gewicht sich 1 nähert.

$$\text{Für } S = 23 \text{ ist } \frac{P}{q} = \frac{23}{22} = 1{,}045$$
$$\text{» } = 8 \text{ » » } = \frac{8}{7} = 1{,}14$$
$$\text{» } = 2 \text{ » » } = \frac{2}{1} = 2$$
$$\text{» } = 1{,}5 \text{ » » } = \frac{1{,}5}{0{,}5} = 3$$
$$\text{» } = 1{,}1 \text{ » » } = \frac{1{,}1}{0{,}1} = 11.$$

Es wächst also die Wahrscheinlichkeit das specifische Gewicht zu bestimmen, mit dem Annähern an das spec. Gew. des Wassers sehr rasch, und bei dem spec. Gew. 1 ist $\frac{P}{q} = \frac{1}{1-1} = \frac{1}{0} = \infty$ d. h. wenn ein Körper in Wasser weder sinkt noch schwimmt, sondern an jeder Stelle schwebt, so ist sein spec. Gew. dem des Wassers absolut gleich; man kann keinen Fehler mehr begehen, da gar nichts zu bestimmen und zu wägen übrig ist, oder die *Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit ist* $= \infty$.

Um die Richtigkeit obiger Darstellung noch deutlicher zu schauen, gebe man der Formel I die folgende Gestalt. Nach I ist

$$P = \frac{S}{S-1} \cdot q$$

also

$$q = P(S-1) \cdot \frac{1}{S}$$

und II ist durch Umkehren von Zähler und Nenner

$$\frac{1}{S} = \frac{P-q}{P}.$$

Setzen wir dieſs $\frac{1}{S}$ in die ebengefundene Gleichung, so ist

$$P(S-1)\left(\frac{P-q}{P}\right) = q$$

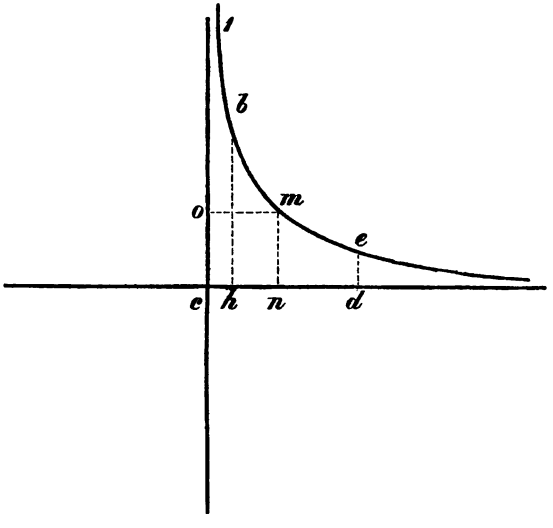
oder

$$(S-1)(P-q) = q;$$

durch Division mit q

$$(S-1)\left(\frac{P}{q} - 1\right) = 1$$

d. h. die beiden Werthe $S-1$ und $\frac{P}{q}-1$ sind reciproke Brüche; wenn der eine $\frac{4}{5}$ ist, ist der andere $\frac{5}{4}$, und beide mit einander multiplicirt geben immer 1. Nennen wir $S-1$ x und $\frac{P}{q}-1$ y, so hat die Gleichung die Gestalt $xy=1$ = Constante, und dieſs ist die Formel einer Hyperbel, deren Coordinatenaxen zugleich ihre Asymptoten sind.



Tragen wir auf die Abscissenaxe $S-1=ch$ auf, so erhalten wir die Ordinaten $\frac{P}{q}-1=hb$ und man ersieht, wie für ein kleines Increment von ch, hb bedeutend wächst; und ebenso wie für die Abscisse cd die Ordinate de nur sehr wenig abnimmt. Der Scheitel der Hyperbel liegt in m, wo Abscisse und Ordinate gleich sind, wo

$$S-1=\frac{P}{q}-1 \text{ also } S=\frac{P}{q}$$

ist, wie bereits oben algebraisch dargethan wurde.

Es ergiebt sich aus Obigem, dafs im Allgemeinen die Bestimmung des spec. Gewichtes viel weniger sicher ist, als

die Bestimmung des absoluten Gewichtes, und dafs die hohen specifischen Gewichte unter diesen wieder am wenigsten sicher bestimmt werden können. Das Verfahren in Wasser eingetauchte Körper auf ihr absolutes Gewicht zu bestimmen kann nur bei Körpern von hohem spec. Gewichte angewendet werden, wie bei regulinischen schweren Metallen, da diese sich aber sehr leicht trocknen lassen, weil kein Filtrum dabei ist, so ist es sicherer und einfacher das absolute Gewicht der trocknen Körper in gewöhnlicher Weise zu bestimmen. Andere Niederschläge, wie Chlorsilber, schwefelsaurer Baryt, kleesaurer Kalk haben ein zu geringes spec. Gewicht, und lassen sich nicht leicht genug in einer Dichtigkeitsflasche oder in einem an der Waage hängenden Glasröhrchen sammeln, als dafs man bei demselben das Verfahren mit Nutzen anwenden könnte, da die Resultate immer weniger sicher sind, als bei der directen Wägung, und also auch nur bei einem sehr erheblichen Gewinn an Zeit und Mühe, wie etwa bei technischen Operationen, zugelassen werden könnten.

VII. *Ueber Spectralbeobachtungen; von Alb. Mousson.*

Seit den schönen Untersuchungen der Hrn. Kirchhoff und Bunsen über die optochemische Analyse haben Spectralbeobachtungen für jeden Physiker und Chemiker eine grofse Wichtigkeit gewonnen; es ist in hohem Grade wünschbar geworden, solchen Beobachtungen den Charakter umständlicher Cabinetsversuche zu nehmen und durch Benutzung einfacher Mittel der täglichen Anwendung zu öffnen. Durch die folgenden Bemerkungen über die grundsätzlichen Bedingungen der Spectralversuche und durch den

Vorschlag eines einfachen *Spectroskopes*, das zu allen nicht messenden Beobachtungen ausreicht, glaube ich diesem Ziele um einen Schritt näher gerückt zu seyn.

1. Ein *einfacher* Lichtstrahl vom Brechungsindex n komme horizontal von links her und falle auf ein Prisma, dessen brechender Winkel c nach unten, der Rücken nach oben gekehrt ist; der Strahl wird dann nach oben und rechts hin gebrochen. Man bezeichne nun mit e, b den Einfalls- und den Brechungswinkel der *ersten* Brechung oder des Eintritts, mit e', b' diese Gröfsen für die *zweite* Brechung des Austritts, endlich mit a die ganze Ablenkung oder den Winkel zwischen der anfänglichen horizontalen und der letzten Richtung des Strahles, so berechnen sich diese Gröfsen folgweise durch die bekannten Ausdrücke

$$\sin b = \frac{1}{n} \sin e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$e' = c - b$$

$$\sin b' = n \sin e'$$

$$a = e + b' - c,$$

welche Ausdrücke sich aus dem Brechungsgesetze und der Gestalt des Prisma ergeben.

Ist, wie gewöhnlich $c = 60°$, so sind die *anwendbaren* Werthe von e zwischen demjenigen enthalten, der ein *streifendes Austreten* liefert, und dem des *streifenden Einfallens*. Für extremes Flintglas und extremes Crownglas erhält man beispielsweise, den Gränzwerthen entsprechend, die folgenden zusammengehörenden Winkel:

n	e	b	e'	b'	a
Flintglas					
1,7	43° 40′ 37″	23° 58′ 6″	36° 1′ 54″	90° — —	73° 40′ 37″
	90 — —	36 1 54	23 58 6	43 40 37	73 40 37
Crownglas					
1,5	27 55 14	18 11 23	41 48 37	90 — —	57 55 14
	90 — —	41 48 37	18 11 23	27 55 14	57 55 14

Im ersten Glase kann man den Einfallswinkel nur um etwa 46°, im zweiten um 62° variiren lassen, soll der Strahl

in der zweiten Fläche wirklich austreten und nicht ins Innere reflectirt werden.

2. Man drehe das Prisma dem Uhrzeiger entgegen um δe, was den Einfallswinkel um eben diesen Winkel vergröfsert, so ändert sich die Ablenkung, wie leicht zu finden, um die Gröfse

$$\delta a = \left(1 + \frac{\partial b'}{\partial e}\right)\delta e = \left(1 - \frac{\cos e \cos e'}{\cos b \cos b'}\right)\delta e \quad . \quad (2).$$

Wegen $\cos e$ und $\cos b'$ in Zähler und Nenner variirt die *Cosinusfunction* des zweiten Gliedes von ∞ bis 0. Daher ist δa erst negativ, wird nachher positiv und die Ablenkung geht dazwischen durch das bekannte *Minimum*, für welches

$$\frac{\partial a}{\partial e} = 0 \text{ oder } \cos b \cos b' = \cos e \cos e',$$

welcher Bedingung genügt wird, wenn $e = b'$, was $b = e'$ nach sich zieht, das heifst bei *symmetrischem Ein- und Austritt*. Für diese besondere Stellung hat man:

$$e' = b = \frac{c}{2},\ \sin e = \sin b' = n \sin \frac{c}{2},\ a = 2e - c \quad (3),$$

was für obige Glassorten giebt

	n	e	b	a
Flintglas	1,7	58° 12′ 42″	30°	56° 25′ 24″
Crownglas	1,5	48 35 25	30	37 10 50

Die Stellung des Flintglases kann *vor* dem Minimum um 15°, *nachher* um 32° variiren, die des Crownglases um 21° und 42°, in beiden Fällen nachher ungefähr doppelt so viel als vorher. Dabei ändert sich die Ablenkung hin und zurück im ersten Fall um 18°, im zweiten um 21°.

Ueberhaupt kommt die Curve, deren Ordinaten die Ablenkungen, die Abscissen die Einfallswinkel darstellen, für Flintglas z. B. bei $e = 43°$ von 73° anfangs steil herab, biegt sich bis $e = 58°$ in die Horizontale um und steigt nachher langsam wieder auf 73° bei 90°. Da zugleich $\frac{\partial a}{\partial e}$ die *Geschwindigkeit* darstellt, mit welcher der gebrochene Strahl, verglichen mit dem Prisma, sich dreht, so sieht man,

dafs jener Strahl mit grofser abnehmender Geschwindigkeit sich dem Minimum nähert, einen Augenblick auf diesem verweilt, um sich nachher wieder mit langsam wachsender Geschwindigkeit davon zu entfernen, bis beim streifenden Einfallen beide Geschwindigkeiten *gleich* sind.

3. Aendert man bei unverändertem Einfallswinkel e den Brechungsindex n um δn, so ändert sich die Ablenkung, und zwar, nach Ausführung der Rechnung, um die Gröfse

$$\delta a = \frac{\partial b'}{\partial n}\,\delta n = \frac{\sin c}{\cos b \cos b'}\,\delta n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

δa ist der Winkelraum (als Bogen) der von den Strahlen der betreffenden Brechungsdifferenz δn überdeckt wird, so dafs man $\frac{\partial a}{\partial n}$ die an der Stelle n vorhandene *lokale Ausbreitung* oder *Dilatation* des Spectrums nennen kann. Für die nämlichen Strahlen ändert sich dieselbe mit dem Einfallswinkel e. Bei kleinstem e, entsprechend dem streifenden Austritt, wird die Dilatation ∞; beim streifenden Einfallen für $e = 90^0$ wird ihr Werth bei

Flintglas 1,48068 Crownglas 1,31496.

Die Art, wie die Dilatation variirt, ergiebt sich, nach möglichster Vereinfachung des Ausdruckes, aus:

$$\delta\left(\frac{\partial a}{\partial n}\right) = \frac{\partial^2 a}{\partial n \partial e}\,\delta e = \frac{\sin e \cos e \cos e'}{\cos^2 b \sin b' \cos b'}\,(\mathrm{tg}\, b\, \mathrm{tg} e' - \mathrm{tg}^2 b') \quad . \quad (5).$$

Der Ausdruck im zweiten Theile bleibt bei obigem Flintglase für alle *vorkommenden* Werthe von e stets negativ; die lokale Dilatation der nämlichen Strahlen nimmt mit wachsendem e, oder vom streifenden Austreten zum streifenden Einfallen, immer ab. Das Spectrum rückt nach dem streifenden Austreten hin stetig auseinander. Beim Crownglas gilt diefs nicht mehr. Etwas *vor* dem streifenden Einfallen wird eine Stellung erreicht, wo der zweite Theil der Gleichung durch 0 ins Positive übergeht; die Tangente des zweiten Brechungswinkels ist dann die *mittlere Proportionale* zwischen den Tangenten des ersten Brechungs- und zweiten Einfallswinkels. Die *Concentration* des Spectrums er-

reicht ein Maximum, jenseits dessen sie wieder bis zum streifenden Einfallen abnimmt. Für obiges Crownglas liegt dieser Punkt bei

$$\overset{e}{82^\circ\,47'\,33''} \qquad \overset{b}{41^\circ\,24'\,16''} \qquad \overset{e'}{18^\circ\,35'\,44''} \qquad \overset{b}{28^\circ\,34'\,34''}.$$

Was für die Strahlen einer kleinen Differenz δn gilt, kann *genähert* auf die Länge s des ganzen Farbenbildes ausgedehnt werden, wenn statt δn die *Gröfse der Zerstreuung* $z = n_v - n_r$ gesetzt wird. Man hat also

$$s = \frac{\sin c}{\cos b \cos b'} z,$$

wobei b, b' sich natürlich auf den mittleren Strahl beziehen. Nimmt man z. B. für z bei Flintglas 0,02, bei Crownglas 0,01 und fragt nach der *Länge des Spectrums* für die Stellung kleinster Ablenkung, in welcher $b = \frac{c}{2}$, also bei $c = 60^\circ$

$$s = \frac{z}{\cos b'},$$

so gelangt man auf folgende Werthe des Divergenzwinkels oder Winkels φ

	$\overset{s}{}$	$\overset{\varphi}{}$
Flintglas	0,0379664	$2^\circ\,10'\,31''$
Crownglas	0,0151185	$0\;\;51\;58$

Das Flintglasspectrum wäre alsdann 4 mal länger als dasjenige des Crownglases.

4. Bei optischen Darstellungen jeder Art kommen vorzüglich zwei Eigenschaften in Betracht, die *Helligkeit* und die *Schärfe*; beide sind von gleicher Wichtigkeit, wenn es sich um feine Erkennung der Einzelheiten handelt.

Was die erste Eigenschaft betrifft, so hängt die *Helligkeit* des aus einem einzelnen weifsen Lichtstrahl entstandenen Spectrums vorerst von der Ausdehnung desselben ab; denn je kleiner diese ist, desto mehr drängen sich die einfachen Strahlen zusammen, desto intensiver erscheint das Farbenbild. Man sollte hiernach glauben, gegen das streifende Einfallen hin müfste die Helligkeit stetig wachsen, da das Spectrum sich verkürzt. Dem aber ist nicht so, wie

schon eine oberflächliche Ansicht lehrt. Da alsdann nämlich die *Reflexion* des aufsen schief einfallenden Strahles bedeutend wächst, so schwächt sich der benutzte gebrochene Strahl in entsprechender Weise und das Spectrum, seiner Verkürzung ungeachtet, erblafst und erlöscht allmählich.

Man mufs daher die Helligkeit h nach dem Verhältnifs der von δn herrührenden Lichtmenge zu der lokalen Dilatation δa beurtheilen

$$h = \frac{i\,\delta n}{\delta a} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6).$$

Um aber i zu bestimmen, hat man auf die Fresnel'schen *Intensitätsformeln* zurückzugehen. Der ursprüngliche Strahl besitze die Intensität 1 und sey ganz unpolarisirt, so dafs er, parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingend, gleiche Lichtmengen $\frac{1}{2}$ liefert. In den *gebrochenen* Strahl der *ersten* Brechung gehen dann Lichtmengen i_p und i_s über, (die Indices bezeichnen die Schwingungsrichtung parallel oder senkrecht zur Einfallsebene) welche bestimmt werden durch

$$i_p = \frac{1}{2}\,\frac{\sin 2e \sin 2b}{\sin^2(e+b)\cos^2(e-b)}, \quad i_s = \frac{1}{2}\,\frac{\sin 2e \sin 2b}{\sin^2(e+b)}.$$

Die Wirkung der *zweiten* Brechung wiederholt ähnliche Ausdrücke, da die Einfallsebene unverändert bleibt; daher hat der aus dem Prisma tretende Strahl die Intensität

$$i = \frac{1}{2}\,\frac{\sin 2e \sin 2b \sin 2e' \sin 2b'}{\sin^2(e+b)\sin^2(e'+b')}\left[1 + \frac{1}{\cos^2(e-b)\cos^2(e'-b')}\right], \quad (7),$$

welcher Ausdruck noch durch den frühern $\frac{\partial a}{\partial n}$ (4) zu dividiren ist. Die gröfste Helligkeit würde nun der Bedingung $\frac{\partial h}{\partial e} = 0$ entsprechen. Ohne aber die ungemein langen Rechnungen auszuführen, läfst sich auf indirectem Wege erkennen, dafs das *Maximum nahe* der *kleinsten Ablenkung* liegen müsse.

Wäre nämlich $\frac{\partial a}{\partial n}$ constant, so entspräche das Maximum von h demjenigen der Intensität i. Nun aber sieht man, dafs sowohl für streifendes Einfallen als streifendes Austreten die letztere Gröfse wegen der Factoren $\sin 2e$ und $\sin 2b'$ auf 0 herabsinkt. Zwischen diesen Gränzen mufs also ein Maximum liegen und da die zusammengehörenden e, b in dem Ausdrucke (7) mit b', e' *symmetrisch* auftreten, so mufs das Maximum dem Gleichheitswerth jener Gröfsen oder der Stellung *kleinster Ablenkung* entsprechen. Diefs Resultat wird durch die Veränderlichkeit von $\frac{\partial a}{\partial n}$ modificirt, welche Gröfse sich, dem Früheren zufolge, mit wachsendem e stetig verkleinert, was h vergröfsert. Das Maximum der Helligkeit mufs also für ein e eintreten, das gröfser ist als dasjenige der kleinsten Ablenkung, doch wegen der nicht raschen Aenderung von $\frac{\partial a}{\partial n}$ nicht weit davon entfernt.

Die Helligkeit hängt endlich von der Menge und Intensität der leuchtenden Punkte a ab, welche ihr Licht in das Spectrum vereinigen. Da indefs eben diese Umstände ihren Einflufs auf die Schärfe ausüben, nur in umgekehrter Weise, so genügt deren Erörterung im folgenden Artikel.

5. Die wichtigste Eigenschaft des Spectrums ist jedenfalls aber die *Schärfe*, da ohne sie eine genaue Unterscheidung der Farbentöne und der Fraunhofer'schen Linien verschiedener Stellen unmöglich ist. An einem *vollkommen scharfen* Spectrum sollten die Strahlen einer bestimmten Brechung eine einzige *mathematische* Querlinie bilden; denn sobald sich die einzelne Strahlenart zu einem Streifen von merkbarer Breite ausbreitet, fallen die benachbarten Strahlen mehr oder weniger auf einander und mischen sich, was schlechterdings eine Unreinheit des Spectrums zur Folge hat.

Solche *Streifen der Undeutlichkeit*, wie wir sie nennen wollen, können durch zwei Ursachen entstehen, abgesehen von allfälligen diffusen Brechungen und Zerstreuungen aus der Unvollkommenheit des Prisma: 1) in Folge der *Breite*

der Oeffnung und 2) der *Breite der Lichtquelle* jenseits der Oeffnung, welche letztere wir uns als Ritze denken.

Bezeichnet R die Breite der Ritze, so gehen durch jeden Punkt von R, wenigstens wenn der leuchtende Körper so breit wie die Ritze ist, identische parallele Strahlen, die gleich gebrochen werden und parallel wieder austreten. Die Breite R verwandelt sich durch die Brechung des Eintritts in $R \cos b : \cos e$ und diese hinwieder durch die Brechung des Austritts in

$$r = \frac{\cos b \cos b'}{\cos e \cos e'} R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Diefs wird die absolute Breite dieser Streifen *erster Art* im Spectrum seyn. Das Mittel, diese Streifen zu verkleinern, besteht darin: 1) R klein, oder die Oeffnung *schmal* zu machen, was leider nur bei intensiven Lichtquellen angeht, und 2) die Stellung des Prisma dem streifenden Austreten zu nähern, denn für $b' = 90^\circ$ und für diesen Werth allein (b hat stets einen viel kleineren Werth) sinkt r auf 0 herab. Die Stellung kleinster Abweichung ist in dieser Beziehung keineswegs, wie oft angegeben wird, diejenige gröfster Schärfe, sondern man findet sie, indem man das Prisma so dreht, dafs sich e verkleinert, die Strahlen dem streifenden Austreten sich nähern. Im Grunde sogar entscheidet nicht der *absolute Werth* von r über den Grad der Deutlichkeit, sondern der relative Werth im Vergleich zur absoluten Länge des Spectrums oder $l' . s$, wo l' die Entfernung darstellt, in welcher das Spectrum aufgefangen wird. Diese Gröfse ist

$$\frac{r}{l' s} = \frac{\cos^2 b \cos^2 b'}{\cos e \cos e'} \cdot \frac{R}{\sin c . \varkappa l'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Für Werthe von e *jenseits* derjenigen der kleinsten Ablenkung verschmälert sich das Spectrum, die Streifen behalten gröfsere Werthe, die Farbentöne bleiben unrein und verwischt. Für Werthe *diesseits* des Ablenkungsminimum, gegen das streifende Austreten hin, *verkleinern* sich die Streifen, die Länge des Farbenbildes wächst und die Schärfe,

an den Fraunhofer'schen Linien erkennbar, tritt in rascher Weise hervor.

Doch kann man nicht zu weit nach dem streifenden Austreten hin vorgehen, einmal weil diese Gränze für die verschiedenen Farben eine andere ist, daher eine andere Stellung des Prismas voraussetzt, zweitens, weil die Helligkeit, wie früher erläutert worden, eine zu geringe wird, endlich, weil eine zu grofse Dilatation des Spectrums den Gegensatz der hellen Stellen und dunkeln Linien dem Auge verwischt. Bei Flintglasprismen erscheint die mittlere Lage, zwischen denen kleinster Ablenkung und streifenden Austretens nahe als die günstigste.

6. Die Undeutlichkeitsstreifen *zweiter Art* haben ihren Grund in der *Breite K* des leuchtenden Körpers, im Sinne der Ritzenbreite. Jeder Punkt der Ritze wird nämlich ein Ausgangspunkt divergirender Strahlen, die von allen Punkten in der Breite des leuchtenden Körpers ausgehen, und in ihm sich schneiden: nach ihrer zweimaligen Brechung treten sie im allgemeinen (die Strahlen an der Gränze kleinster Ablenkung können eine Ausnahme bilden) wiederum *divergirend* aus und veranlassen auf dem Spectrum einen Undeutlichkeitsstreifen. Wir reden natürlich von gleichartigen, mit gleicher Brechbarkeit begabten Strahlen.

Die Divergenz der Strahlenrichtungen eines solchen Büschels vor dem Eintreffen auf das Prisma wird, wenn klein, als Bogen seyn

$$\delta e = \frac{K}{L},$$

wo L die Entfernung der Lichtquelle von der Ritze bezeichnet. Steht das Prisma in einer Entfernung l von der Ritze und in einer solchen l' von der das Spectrum auffangenden Wand, so entsteht ein Undeulichkeitsstreifen, dessen absolute Gröfse

$$k = (y + l')\,\delta b'$$

seyn wird, wenn y die Entfernung des virtuellen Ausgangspunktes des zweimal gebrochenen Büschels bezeichnet. Da wie bekannt, unter Vernachlässigung der Prismendicke,

$$y = \frac{\cos^2 b \cos^2 b'}{\cos^2 e \cos^2 e'}\, l, \quad \delta b' = -\frac{\cos e \cos e'}{\cos b \cos b'}\, \delta e,$$

so ergiebt sich die relative Breite dieser Streifen

$$\frac{k}{l' s} = -\left(\frac{\cos^2 b \cos^2 b'}{\cos e \cos e'} \cdot \frac{l}{l'} + \cos e \cos e'\right) \frac{K}{\sin c \cdot s L} \quad . \quad (10).$$

Diese Streifen verschwinden bei *keiner* Ablenkung, vermindern sich aber durch Kleinheit und Entfernung der Lichtquelle, durch Entfernung des Prismas von der Ritze und Annäherung an die Wand. Um diese Streifen zu beseitigen, bedarf es anderer Mittel als die blofse Umstellung des Prismas; die Nothwendigkeit dieser Mittel erkannt und sie in richtiger Weise zur Anwendung gebracht zu haben, ist das besondere Verdienst Fraunhofer's.

7. Man kann zur Verminderung der Undeutlichkeitsstreifen aus der Divergenz der Büschel auf dreifache Weise verfahren.

1) Man stellt unmittelbar vor das Prisma einen Schirm mit einer zweiten Ritze auf, welcher den benutzten Strahlbüschel bedeutend reducirt. Bezeichnet r' dessen Breite, so hat man

$$\delta e = \frac{r'}{l}$$

zu setzen.

2) Will man das Spectrum *objectiv* beobachten, so wird nach dem Prisma eine achromatische Linse von grofser Brennweite F eingeschaltet. Die Strahlen eines jeden von der Oeffnung ausgehenden Büschels fallen als von der Entfernung y kommend auf die Linse. Damit sie im Spectrum sich genau wieder vereinigen, mufs l' die zugehörende Bildweite darstellen, oder

$$l' = \frac{yF}{y-F}$$

seyn.

Für diese Entfernung erhalten die Streifen *erster Art* eine Breite r', die sich bestimmt aus

$$\frac{r''}{r} = \frac{l'}{y} \text{ woraus } r' = \frac{rF}{y-F}.$$

Ein Ausdruck, der immer noch mit r proportional ist, so dafs die Annäherung an das streifende Austreten auch bei Anwendung der Linse nicht vernachlässigt werden darf.

3) Endlich dient das Fraunhofer'sche Verfahren bei *directer* Beobachtung des Spectrums. Man blickt mittelst eines Fernrohrs, das auf die Entfernung y eingestellt wird, nach dem virtuellen Bilde der Ritze. Auch auf diesem Wege reduciren sich die Undeutlichkeitsstreifen *zweiter Art* für das Auge zu Linien, während diejenigen *erster Art*, wie immer, durch Annähern an das streifende Austreten vermindert werden.

8. Aus dem Gesagten ergeben sich also folgende einfache Vorschriften zur Beseitigung des Mangels an Schärfe:

1) Die *Streifen erster Art* werden durch möglichste Verkleinerung der Oeffnung und angemessene Annäherung an das streifende Austreten, beides, so weit die Helligkeit es gestattet, verkleinert;

2) Die *Streifen zweiter Art* werden mittelst einer zweiten Ritze vermindert, oder mittelst eines auf die Entfernung y eingestellten optischen Apparates auf ein Minimum reducirt.

Längst hat Broch die, auffallender Weise wenig beachtete, Bemerkung gemacht, dafs das Auge für sich schon einen optischen Apparat darstelle, der das Spectrum mit grofser Schärfe, selbst bis auf die Fraunhofer'schen Linien zweiter Ordnung erkennen lasse. Zu dem Ende stellt sich dasselbe nahe an die Rückenkante der Austrittsfläche, um die dem Streifenden sich annähernden Strahlen zu empfangen, und zugleich in eine angemessene Entfernung von der Ritze, um von der Entfernung y ein scharfes Bild zu sehen. Bei intensivem Sonnenlicht, was die Ritze auf eine verschwindende Linie zu verengern gestattet, jedoch eine sehr genaue Bearbeitung der Ritzenränder voraussetzt, beobachtet man so ein Spectrum von gröfster Nettigkeit, sieht die stärkeren Linien wie mit dem Grabstichel gezogen, und entdeckt, wenn das Auge scharf ist, eine ganze Reihe der feineren Linien, weit mehr, als es mit Hülfe eines Fernrohrs

der Fall ist, das nicht alle Bedingungen der Vorzüglichkeit erfüllt. Die Vorzüge der directen einfachsten Beobachtung, deren Fehlerquellen auf das Unvermeidliche, nämlich auf die Unvollkommenheiten des Prisma und des beobachtenden Auges eingeschränkt sind, diese Vorzüge treten dann aber besonders hervor, wenn es sich um schwächere, terrestrische Lichtquellen handelt. Alle Vergrößerungsmittel schwächen das Licht, zumal hier, wo dasselbe nicht das ganze Objectivglas, sondern nur einen Streifen desselben trifft, und außerdem zieht die Benutzung mehrerer Gläser stets einen bedeutenden Lichtverlust durch Reflexionen nach sich. Wo Lichtschwächungen nachtheilig sind, machen sich die Vortheile einer möglichsten Vereinfachung der angewandten Apparate in vollem Maaße geltend. In solchen Fällen ohnehin muß ein Theil der Vergrößerung und Schärfe der Helligkeit geopfert werden.

9. Bisher waren Spectralversuche ein ausschließliches Geschäft des Physikers. Es bedurfte eines eigenen zu verdunkelnden Zimmers, man war auf bestimmte Richtungen der Strahlen angewiesen, an gewisse Aufstellungen der Apparate gebunden, Bedingungen, welche der leichten Vornahme und der Mannichfaltigkeit der Versuche sehr hinderlich waren. Bereits hat Hr. Kirchhoff sich von dem dunkeln Zimmer unabhängig gemacht, indem er das Prisma vertical in ein auf drei Füßen stehendes dunkles Kästchen einschließt, an dessen einer Wand, der Eintrittsfläche entsprechend, eine Röhre mit Ritze, an dessen anderer, der Austrittsfläche, ein kleines Fernrohr eingepflanzt ist. Beschränkt man sich aber auf die einzig *wesentlichen* Theile, Ritze, Prisma und Auge, wodurch, wie gesagt, in den meisten Fällen eher gewonnen als verloren wird, so läßt sich die Vereinfachung des Apparates noch viel weiter treiben.

Die folgende Einrichtung eines *Spectroskopes* scheint mir alle Vorzüge der Bequemlichkeit, Einfachheit und Wohlfeilheit zu vereinigen, die der Chemiker und Physiker bei qualitativen Spectralversuchen verlangen kann. *A* (Fig. 8 Taf. IV) ist eine einfache, innen geschwärzte Röhre, die

man zum Anpassen an die Sehweite zum Ausziehen einrichten kann. Sie hat 40 bis 60 Centim. Länge auf 3 bis 4 Weite. An das eine Ende wird das Stück *B* mit der Ritze aufgesteckt, die in Fig. 9 Taf. IV von aufsen dargestellt ist. Die Ränder müssen mit gröfster Schärfe geradlinig und parallel hergerichtet seyn, sonst treten bald die bekannten störenden Longitudinallinien hervor. Der eine überdiefs verändert sich mittelst einer feinen Schraube *a*. An das andere Ende des Rohres wird eine kleine Blechkapsel *C* (selbst diese kann im Grunde erspart werden) angebracht, in welcher sich das kleine Prisma *b* befindet, das mehr nicht als $1\frac{1}{2}$ bis 2 Centim. Höhe auf 1 bis $1\frac{1}{2}$ Centim. Seite zu haben braucht. In Fig. 10 Taf. IV ist dieser Theil von oben dargestellt. Die Vorzüglichkeit des Prisma, was Stärke der Zerstreuung, innere Homogenität, Vollkommenheit der Flächen betrifft, bildet natürlich die wesentlichste Bedingung der Güte des Apparats; die Kleinheit aber gestattet diese Bedingungen ohne zu grofse Kosten zu erfüllen. Man könnte das Prisma für ein und allemal in günstiger Stellung befestigen; dem genaueren Beobachter wird es jedoch lieb seyn, dasselbe mittelst des Knopfes *c* hinlänglich hin- und herdrehen zu können, um die Veränderungen der Schärfe zu verfolgen. Die Prismenkapsel *C* ist schief zu der Axe des Rohres *A* abgeschnitten. Auf diese schiefe Oeffnung wird ein Deckel *D* aufgeschachtelt, der eine $1\frac{1}{4}$ Centim. hohe und 6 bis 8 Millim. weite Spalte *d* zum Hineinblicken hat, in welche Spalte die Rückenkante des Prisma *b* hineinragt. Der Deckel *D* breitet sich rings herum als 6 bis 9 Centim grofses, geschwärztes Schutzblech aus, bestimmt, die oft blendenden directen Einwirkungen der Lichtquelle vom Auge abzuhalten. Feine Beobachtungen verlangen unbedingt möglichste Frische und Ruhe des Organes. Das ganze Rohr *A* wird endlich, horizontal und vertical beweglich, von dem kleinen Arm *E*, einer Hülse getragen, die an einer verticalen, auf Dreifufs stehenden Säule *F* auf- und niedergeschoben werden kann. Man richtet so das Rohr nach jeder beliebigen Lichtquelle, mag sie sich, wie die Sonne,

oben befinden, oder wie beim Quecksilberfunken des Rumkorff'schen Apparates, unten auf dem Tische liegen, und kann das Spectroskop durch Aenderung von Höhe und Richtung, oder durch Drehen des Rohres nebst Ritze und Prisma um seine Axe stets zur passenden und bequemen Beobachtung einrichten.

So hergestellt dient das Instrument gleich gut bei Beobachtungen über die Sonnenspectra, über die Absorptionsstreifen der Flüssigkeiten und Gase, über die Masson'schen Metallspectren des elektrischen Lichtbogens, über die Plücker'schen Spectren der Geifsler'schen Röhren, endlich über die chemischen Linien verschiedener Radicale, wie Kirchhoff und Bunsen sie beschrieben haben.

VIII. *Ueber Paraguaythee; von Dr. Stahlschmidt.*

Durch die Güte des preufsischen Generalconsuls Hrn. v. Gülich, erhielt Hr. Professor Rammelsberg eine gröfsere Menge Paraguaythee zugeschickt. Letzterer war so freundlich mir die ganze Menge des Thees, behufs einiger Versuche, besonders aber zur Bestimmung des Caffeingehaltes zur Verfügung zu stellen. Im Folgenden will ich die erhaltenen Resultate mittheilen und die Methode angeben, nach welcher ich das Caffein dargestellt und bestimmt habe.

Der Paraguaythee kommt von verschiedenen Arten Ilex, (Ilex paraguayensis, I. Theezons u. a.) und bildet dem Ansehn nach die zerkleinerten Blätter und kleineren Zweige der Pflanze. Kocht man den Thee wiederholt mit Wasser aus und dampft den erhaltenen Absud so lange ein, bis der zurückbleibende Extract beim Erkalten zu einer festen amorphen Masse erstarrt, so ist das Gewicht desselben ein

Drittel von dem des Thees. Allgemeines über den Paraguaythee führe ich nicht an, da dieses von Trommsdorf Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 18, S. 88 geschehen.

Stenhouse, welcher den Paraguaythee ebenfalls untersucht hat, stellte das Caffein daraus auf folgende Weise dar (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 45, S. 366 u. Bd. 46, S. 227). Er kochte den Thee mit Wasser aus, fällte die Infusion mit Bleizuckerlösung und alsdann mit basisch essigsaurem Bleioxyd, oder kochte längere Zeit mit Bleioxyd und verdampfte die klare Flüssigkeit zur Trockne. Der Rückstand wurde dann der Sublimation unterworfen. Er erhielt auf diese Weise aus 2 Pfund Thee 12,5 Gran Caffein und bei einem zweiten Versuch 14,5 Gran = 0,13 Proc.

Diese Methode erschien mir nicht geeignet die gröfst möglichste Ausbeute zu liefern und zwar deshalb nicht, weil der Ueberschufs von Bleizucker nicht aus der Flüssigkeit geschafft, vielmehr der Sublimation mit unterworfen wird. Zudem bleiben auch noch alle diejenigen Substanzen in der Flüssigkeit, welche durch die Bleiverbindungen nicht gefällt werden, solche werden dann bei der Sublimation mit erhitzt und verursachen ebenfalls einen Verlust an Caffein.

Folgende Methode, welche ich angewandt habe, ergab eine bedeutend gröfsere Ausbeute an Caffein.

Der Thee wurde zuerst mit Wasser in einer Destillirblase der Destillation unterworfen, um das ätherische Oel, welches in dem Thee enthalten ist, zu gewinnen. Aus dem Destillat, welches etwa 20 Pfund wog, schied sich aber, selbst nach längerem Stehen, nichts ab. Es opalisirte, roch eigenthümlich, schwach nach Thee und hatte einen pfeffermünzartigen Geschmack. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgepreſst und der Rückstand noch 4 bis 5mal mit Wasser ausgekocht. Alle Decocte wurden nun vereinigt und alsdann mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange ausgefällt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Da sich der Bleiniederschlag von der weingelben Flüssigkeit weder filtriren noch colliren liefs, so liefs ich denselben ruhig absetzen

und decantirte die Flüssigkeit vom Niederschlag ab. Auf dieselbe Weise wurde derselbe auch ausgewaschen.

Aus der so erhaltenen Flüssigkeit wurde der Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelblei abfiltrirt und alsdann das Filtrat zum Syrup eingedampft. Derselbe sieht dunkelbraun aus und enthielt nach dem Erkalten eine sehr beträchtliche Menge Caffeinkrystalle, welche in einem Kolben durch käufliches Benzol ausgezogen wurden. Zu diesem Behufe erhitzt man den Syrup mit Benzol im Wasserbade und schüttelt beide Substanzen, da sie sich nicht mischen, lange und tüchtig durch einander. Nach kurzer Ruhe scheidet sich das Benzol oben ab, wird darauf behutsam abgegossen und zum Erkalten hingestellt. Nach dem völligen Erkalten hat sich fast alles Caffein in zarten weifsen Nadeln abgeschieden, welche durch Filtriren und nachherigem Auspressen von der Mutterlauge getrennt werden.

Da das Caffein in heifsem Benzol, viel weniger aber in Benzol von gewöhnlicher Temperatur löslich ist, und was bei dieser Methode von Belang ist, das Benzol von den übrigen braunen Substanzen des Syrups fast nichts auflöst, so erhält man das Caffein auf diese Weise fast vollständig rein, wenigstens nur sehr wenig gelb gefärbt. Am vortheilhaftesten ist es dann, wenn man es ganz rein haben will, dafs man es aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, oder wenn man einen ziemlich beträchtlichen Verlust nicht scheut, dafs man es sublimirt. Bei letzterem Processe erhält man fast die ganze Menge Caffein wieder und es bleibt nur ein schwacher schwarzer Anflug im Sublimationsgefäfse zurück, ein Beweis dafür, dafs man es aus Benzol fast rein krystallisirt erhält.

Auf diese beschriebene Weise erhielt ich aus 18 Pfund Paraguaythee 38 Grm. Caffein = 0,44 Proc. Nach dieser Methode erhält man also $3\frac{1}{2}$mal so viel als nach derjenigen von Stenhouse. Hierbei will ich jedoch erwähnen, wie es möglich, ja wahrscheinlich ist, dafs in verschiedenen Jahren der Caffeingehalt des Thees auch verschieden seyn

kann, abgesehn davon, dafs die verschiedenen Arten von Ilex und ein verschiedener Standort der Pflanze ebenfalls den Gehalt an Caffein modificiren können.

Um mich zu überzeugen, dafs das aus dem Paraguaythee erhaltene Caffein identisch sey mit dem aus dem gewöhnlichen Thee oder Kaffee dargestellten, stellte ich das Chlorcaffeinplatinchlorid dar und bestimmte in demselben den Platingehalt.

0,589 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,143 Grm. Pl = 2,44 Proc.

Die Berechnung verlangt 2,47 Proc.

Die gefundene Zahl stimmt mit der Berechnung und mit der von Stenhouse erhaltenen sehr genau überein. Da Letztere durch die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs die Identität des Paraguaytheecaffein mit dem gewöhnlichen Caffein festgestellt hat, so hielt ich eine weitere Analyse meines Caffein für überflüssig.

In Betreff des Platindoppelsalzes will ich noch folgendes erwähnen. Nicholsan giebt an, dafs dasselbe schwer löslich ist in Wasser und Alkohol. Da mir dieses jedoch nicht ganz richtig schien, so habe ich die Löslichkeit desselben in diesen beiden Lösungsmitteln bestimmt. In heifsem Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, es löst sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur erst in 20 Theilen Wasser und 50 Theilen Alkohol.

Ueber die im Paraguaythee enthaltene Gerbsäure kann ich nur sehr wenig mittheilen, da sie an und für sich wohl schon sehr verändert und dadurch ihre Darstellung sehr schwierig ist. Den bei der ersten Operation erhaltenen Niederschlag zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat im Wasserbade zur Trockne ein. Wurde der Rückstand mit Alkohol übergossen, so entstand eine braune Lösung, welche die Gerbsäure enthielt, und eine schleimige Masse blieb zurück, welche gröfstentheils aus Salzen bestand. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, so entstand abermals ein schmutzig brauner Niederschlag, woraus hervorgeht, dafs die Flüssigkeit sich stets verändert. Die wässerige

Lösung färbt sich dunkelbraun, wenn sie mit Kali, Natron oder Ammoniak versetzt wurde, mit Salzsäure neutralisirt, wurde sie hellgelb. Mit Eisensalzen gab sie einen dunkelbraunen Niederschlag und mit essigsaurem Bleioxyd einen hellgelben. In einer Lösung von Kupfervitriol brachte sie keine Fällung hervor, es entstand aber ein dunkelgrüner Niederschlag, wenn die Flüssigkeit mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirt wurde. Auf dieselbe Weise brachte sie in Chlorbarium einen weifsen Niederschlag hervor, welcher sich sehr rasch veränderte und braun wurde.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs die befolgte Methode der Caffeingewinnung aus Paraguaythee auch auf die anderen caffeinhaltigen Substanzen angewandt werden kann. Ich kann sie empfehlen, da man nach derselben das Caffein vollständig und fast rein gewinnt. Schon Vogel hat das Benzol zur Bereitung des Caffeins aus Kaffebohnen angewendet mit dem Unterschiede jedoch, dafs er die Kaffebohnen direct mit Benzol auszog und später das Caffein von dem Kaffeöl durch Krystallisation aus Wasser trennte.

Berlin, den 12. Februar 1861.

IX. *Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes während der langsamen Oxydation der Metalle in feuchtem gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft; von C. F. Schönbein.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Gelehrt. Anzeig. der Münch. Akad. 1860, No. 29.)

In einer meiner letzten Abhandlungen ist gezeigt worden, dafs das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer, wenn mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt,

die Bildung merklicher Mengen von Wasserstoffsuperoxyd verursachen.

Diese Thatsachen liefsen mich vermuthen, dafs unter den gleichen Umständen auch noch andere Metalle das nämliche zu thun vermöchten und aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dafs dem wirklich so ist.

1. *Zinn.* Blofses Wasser mit reinstem zertheiltem Zinne oder auch mit dem flüssigen Amalgame dieses Metalles und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft selbst noch so lange zusammengeschüttelt, gab mir nie eine Flüssigkeit, in welcher ich mit den empfindlichsten Reagentien auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd hätte nachweisen können. Schüttelt man aber etwa 50 Grm. Wassers, 1 Proc. Schwefelsäure enthaltend, mit 100 Grm. noch flüssigen Zinnamalgames vier bis fünf Minuten lang lebhaft zusammen, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit schon so viel HO_2, dafs sie mit dem doppelten Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammen geschüttelt, jenen noch deutlich lasurblau färbt und eben so die übrigen oxydirenden und reducirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt.

2. *Wismuth.* Reines Wasser mit dem Amalgame dieses Metalles und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten zusammengeschüttelt, wird HO_2-haltig, wie diefs die oft erwähnten oxydirenden und desoxydirenden Reactionen unserer Flüssigkeit aufser Zweifel stellen. Bei Anwendung schwefelsäurehaltigen Wassers erhält man sehr bald eine Flüssigkeit, welche schon durch blofse Chromsäurelösung deutlich lasurblau gefärbt wird.

3. *Eisen.* Durch Schütteln des reinen Wassers mit atmosphärischem Sauerstoff und blofsem Eisen, in welcher Beschaffenheit auch dieses Metall angewendet werden mochte, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine HO_2-haltige Flüssigkeit zu erhalten, unter sonst gleichen Umständen aber wohl mit Eisenamalgam, das ich mir in folgender Weise bereitete.

Ein Amalgam aus einem Theile Natriums und neun und

neunzig Theilen Quecksilbers bestehend, wurde mit concentrirter Eisenchlorürlösung einige Zeit zusammengerieben und das entstandene etwas dickliche Eisenamalgam so lange mit Wasser behandelt, bis dieses vollkommen rein ablief. Schüttelte ich diese Metallverbindung mit etwas reinen Wassers und atmosphärischer Luft in einer geräumigen Flasche nur kurze Zeit zusammen, so trübte sich die Flüssigkeit in Folge kleiner Mengen entstandenen Eisenoxydes und zeigte dieselbe abfiltrirt folgende Reactionen: Iodkaliumkleister damit vermischt, bläuete sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich auf das Tiefste; durch Indigotinctur merklich stark gebläut, entfärbte sie sich rasch beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung; ein wenig durch SO_3 angesäuert, entfärbte sie Kalipermanganatlösung; mit einem Gemisch verdünnter Lösungen von Kaliumeisencyanid und Eisenoxydsalz vermengt, bläuete sie sich bald in Folge gebildeten Berlinerblaues. Diese Thatsachen zeigen, dafs besagte Flüssigkeit die für das Wasserstoffsuperoxyd so charakteristischen oxydirenden und reducirenden Wirkungen hervorbringt und somit sicherlich auch diese Verbindung enthält.

Wendet man anstatt des reinen Wassers schwefelsäurehaltiges an, so wird kein HO_2 erhalten, weil unter diesen Umständen ein Eisenoxydulsalz entsteht, mit welchem bekanntlich das Superoxyd nicht zusammen treffen kann, ohne dafs es sofort ein Aequivalent seines Sauerstoffes an jenes Salz abtrete.

Aus der Abwesenheit von HO_2 in dem schwefelsäurehaltigen mit Eisenamalgam und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelten Wasser folgt jedoch nicht, dafs unter diesen Umständen besagtes Superoxyd nicht gebildet werde; es ist für mich im Gegentheil so gut als gewifs, dafs auch hierbei HO_2 entstehe, aber unmittelbar nach seiner Erzeugung durch das gleichzeitig sich bildende Eisenoxydulsulfat wieder zerstört werde.

Da in dem etwas zähen Eisenamalgam, nachdem es einige Zeit mit Wasser und atmosphärischer Luft behandelt

worden, merkliche Mengen Eisenoxydes stecken bleiben, so geschieht es, dafs mit einem so beschaffenen Eisenamalgam kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erhalten werden kann, wie lange man jenes auch mit Wasser und Luft schütteln mag. Unter diesen Umständen wird nämlich HO_2 eben so schnell durch das Eisenoxyd zerstört als gebildet; um jedoch das Amalgam wieder brauchbar zu machen, hat man dasselbe nur, erst mit salzsäurehaltigem- und dann zu wiederholten Malen mit reinem Wasser auszuwaschen.

4. *Chrom.* Reines Wasser nur kurze Zeit mit Chromamalgam (mittelst Kalium- oder Natriumamalgames und einer concentrirten Lösung salzsauren Chromoxydes dargestellt), und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelt, erlangt die Eigenschaft, den Iodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen wie auch die übrigen oxydirenden und reducirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Mit SO_3 gesäuertem Wasser kann eine Flüssigkeit erhalten werden, welche das doppelte Volumen reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung vermischt, noch merklich bläut, falls man diesen Aether einige Male mit neuen Antheilen der sauren Flüssigkeit und Chromsäurelösung behandelt. Ich füge noch bei, dafs während der Bildung von HO_2 bei Anwendung reinen Wassers eine bräunliche Materie entsteht, welche ohne Zweifel von oxydirtem Chrome herrührt.

5. *Aluminium.* Reines Wasser mit fein zertheiltem Aluminium und atmosphärischer Luft einige Zeit geschüttelt, vermag bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung den Iodkaliumkleister merklich stark zu bläuen, die gesäuerte Kalipermanganatlösung zu entfärben u. s. w., und kaum ist nöthig ausdrücklich zu bemerken, dafs bei längerer Behandlung des Metalles mit Wasser und Luft sich einige Thonerde bildet. Durch SO_3 angesäuertes Wasser scheint in dem vorliegenden Falle weder die Bildung von HO_2 noch die Oxydation des Aluminiums in merklichem Grade zu begünstigen. Wasser, nur Spuren von Kali oder Natron

enthaltend und kurze Zeit mit dem Metall und atmosphärischer Luft geschüttelt, färbt, nachdem die Flüssigkeit durch Schwefelsäure genau neutralisirt worden, den Iodkaliumkleister unter Beihülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung tief blau. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs auch während der langsamen Oxydation des Aluminiums in wasserhaltigem atmosphärischem Sauerstoff noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxydes gebildet werden.

6. *Nickel.* Auch mit diesem Metall, für sich allein angewendet, ist es mir noch nicht gelungen, Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, wohl aber mit Nickelamalgam, gerade so bereitet, wie dasjenige des Eisens. Hat man jene Metallverbindung nur kurze Zeit mit atmosphärischem Sauerstoff und reinem Wasser zusammengeschüttelt, so besitzt Letzteres schon die Eigenschaft, den damit vermischten Iodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen, wie auch die übrigen oxydirenden und reducirenden Wirkungen von HO_2 hervorzubringen. Das Maximum des Gehaltes einer solchen Flüssigkeit an HO_2 vermochte ich jedoch nicht über $\frac{1}{30000}$ zu bringen; wendet man aber SO_3-haltiges Wasser an, so läfst sich dasselbe so stark mit Wasserstoffsuperoxyd beladen, dafs es schon durch blofse Chromsäurelösung merklich stark lasurblau gefärbt wird.

7. *Kobalt.* Reines Wasser mit Kobaltamalgam (nach Art des Nickelamalgames bereitet) und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten lang zusammengeschüttelt, zeigt alle Oxydations- und Reductionswirkungen, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen.

8. *Mangan.* Wird reines Wasser mit Manganamalgam (mittelst Chlormangans und Natriumamalgams dargestellt) und atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt, so vermag es den Iodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen, wie auch die übrigen oxydirenden und reducirenden Wirkungen von HO_2 zu verursachen. Durch fünf Minuten langes Schütteln schwefelsäurehaltigen Wassers erhielt ich eine Flüssig-

keit, welche das doppelte Volumen reinen Aethers beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung deutlich lasurblau zu färben vermochte, welche Thatsachen zur Genüge beweisen, dafs auch das Mangan die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlafst, während das Metall in Berührung mit Wasser in atmosphärischem Sauerstoff sich langsam oxydirt.

Aus obigen und meinen frühern Angaben ersehen wir, dafs jetzt schon zwölf sehr verschiedenartige metallische Körper bekannt sind, welche während ihrer langsamen Oxydation in reinem oder atmosphärischem Sauerstoff, sey es unter Mitwirkung reinen oder gesäuerten Wassers die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verursachen. Wie mir scheint, lassen diese zahlreichen Thatsachen kaum daran zweifeln, dafs auch die übrigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in feuchtem Sauerstoffgas sich langsam oxydiren, diese Wasserstoffsuperoxydbildung veranlassen, dafs folglich die Mehrzahl der metallischen Elemente diefs zu thun vermag, weil mit Ausnahme der sogenannten edlen Metalle wohl alle Uebrigen in feuchter Luft als oxydirbare sich verhalten, wenn auch in verschiedenem Grade.

Es kann allerdings Fälle geben und giebt in der That auch solche, wo unter den erwähnten Umständen ein metallischer Körper sich oxydirt und dabei dennoch kein Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt. Das Arsen zum Beispiel, gleichzeitig mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, oxydirt sich allmählich; wie lange man aber das Metall unter diesen Umständen belassen mag, niemals wird man auch nur die kleinste Spur von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Mir wenigstens ist diefs noch nicht gegliickt, welches negative Ergebnifs ich mir einfach in folgender Weise erkläre. Das Arsen wird nach meinen Erfahrungen selbst durch stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd schon in der Kälte rasch oxydirt, wie man diefs leicht daraus ersehen kann, dafs ein mittelst der Marsh'schen Methode auf einem Porcellanscherben gesetzter Arsenfleck, mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd übergossen, schnell

verschwindet. Würde nun bei der Berührung des Arsens mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser wirklich auch HO_2 gebildet, so müfste dasselbe unmittelbar nach seiner Erzeugung durch das vorhandene noch nicht oxydirte Metall wieder zerstört werden; und erfolgte Bildung und Zersetzung der Verbindung gleich schnell, so ist leicht einzusehen, dafs unter solchen Umständen kein Wasserstoffsuperoxyd erhältlich wäre und es somit das Aussehen hätte, als ob bei der langsamen Oxydation des Arsens kein HO_2 gebildet würde. Ich halte nun dafür, dafs diefs in dem angeführten Falle geschehe.

Ohne Zweifel giebt es aber noch andere Fälle langsamer Oxydation, wo das Auftreten von HO_2 aus ähnlichen sekundären Ursachen verhindert wird; vermögen wir doch künstlich solche Umstände herbeizuführen, dafs z. B. mit Eisenamalgam kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erhalten werden kann, welcher Fall erwähntermafsen eintritt, sobald diese Metallmischung mit einer gewissen Menge Eisenoxydes geschwängert ist. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dafs beim Schütteln auch eines so beschaffenen Eisenamalgames mit Sauerstoff und Wasser, eben so gut als bei der gleichen Behandlung des oxydfreien Metallgemisches, Wasserstoffsuperoxyd entstehe, welches jedoch durch das vorhandene Eisenoxyd eben so schnell wieder zerstört als gebildet wird.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs nach meinen Versuchen alle die Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft sich nicht oxydiren, wie z. B. das Quecksilber, Silber, Gold, Platin u. s. w., ob man sie mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff behandle, auch nicht einmal spurenweise die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verursachen.

X. *Ueber die oscillatorische elektrische Entladung und ihre Gränze;*

von Dr. W. Feddersen in Leipzig.

(Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaft. vom 16. Februar 1861.)

In der Mittheilung, welche ich am 13. August 1859 der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu machen die Ehre hatte [1]), konnte ich die Gesetze angeben, nach welcher sich die Dauer der elektrischen Oscillationen ändert; allein ich war nicht im Stande, unter verschiedenen Umständen die Gränze zu bestimmen, bei welcher die oscillatorische Entladung in die continuirliche übergeht. Ich habe mittlerweile verschiedene Wege versucht, um in diesem Punkte genauere Resultate zu erzielen.

Folgendes Verfahren scheint die besten Resultate zu liefern. Man schaltet als Schliefsungsdraht einen Leiter von geringem Widerstande, aber von grofser Länge ein. Nach meiner vorigen Mittheilung ist es nämlich bekannt, dafs die Oscillationsdauer mit der absoluten Länge des Leiters zunimmt. Nachdem ich auf dem Boden des Augusteums, der mir von der Universität gütigst zur Verfügung gestellt war, eine Drahtlänge von über 1300^m Kupferdraht von ungefähr $\frac{1}{2}$ Linie Dicke aufgespannt habe, verlangsame ich bei Anwendung dieses Schliefsungdrahtes die Oscillationsdauer dergestalt, dafs man schon bei nur 20 bis 30 Rotationen des Spiegels in der Sekunde die Oscillationen auf der matten Glasplatte, welche das vom Spiegel reflectirte Funkenbild auffängt, vortrefflich mit dem Auge unterscheiden kann. Hat man keinen weiteren Widerstand in die Leitung eingeschaltet, so sind die Oscillationen sehr zahlreich, vielleicht mehr als 20. Allein bringt man mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Röhren in die Leitung, so wird mit wachsendem Widerstande die Zahl der Oscillationen immer geringer, und schliefslich kommt man zu dem Punkte, wo nur eine ein-

1) Vergl. d. Ann. Bd. CVIII, S. 497.

zige Oscillation übrig bleibt, die nun ihrerseits continuirliche Entladung genannt werden kann, und mit wachsendem Widerstande an Ausdehnung stetig zunimmt.

Die directen Beobachtungen des momentanen Funkenbildes können im Wesentlichen nur qualitativer Art seyn; aber dadurch, dafs die zu messende Gröfse (d. i. der Gränzwiderstand) eine Qualitätsänderung in der Erscheinung bewirkt, ist durch die Beobachtungen eine quantitative Bestimmung möglich. Wann *drei*, wann *zwei*, wann nur *eine* Oscillation in Funken auftreten, läfst sich sehr deutlich erkennen, sobald das Funkenbild, bei richtiger Accommodation, auf die Stelle des deutlichen Sehens der Netzhaut fällt.

Als erstes Gesetz habe ich gefunden, *dafs unter sonst gleichen Bedingungen die von mir angewendete Schlagweite keinen merklichen Einfluſs äufsert auf die Widerstandsgränze*, bei welcher die oscillatorische Entladung in die continuirliche übergeht. Bei den Versuchen mit einer Ladungshöhe von $1\frac{1}{2}^{mm}$ und von 6^{mm} Schlagweite bedurfte es desselben Widerstandes, um die *letzte Oscillation allein* zur Erscheinung zu bringen.

Bei Anwendung einer verschiedenen Flaschenzahl habe ich für die Gränze der oscillatorischen Entladung folgende Widerstände, angegeben in millimeterdicke Fäden verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,25, gefunden:

	Widerstände		
Flaschenzahl	beobacht.	berechn.	Differenz.
	m	m	
16	0,014	0,014	0
8	0,018	0,020	+ 0,002
4	0,025	0,028	+ 0,003
2	0,041	0,040	— 0,001
1	0,058	0,056	— 0,002.

Man sieht aus den beobachteten Werthen, *dafs mit zunehmender elektrischer Oberfläche der Widerstand, welcher die Gränze bildet, abnimmt.* Das *Gesetz der Abnahme* folgt

ebenfalls aus den vorstehenden Beobachtungen, denn berechnet man die Widerstände nach der Formel

$$w = \frac{a}{\sqrt{s}},$$

wo w der Widerstand, s die elektrische Oberfläche und a eine Constante ist, so erhält man nahe mit den beobachteten übereinstimmende Werthe, so nahe als die Art des Experimentes es überhaupt erwarten läfst.

Man sieht also, dafs schon bei einer elektrischen Oberfläche von mäfsiger Gröfse der Widerstand sehr bedeutend seyn mufs, um die oscillatorische Entladung zu unterdrücken. So beträgt er z. B. $0^m,041$ verdünnter Schwefelsäure, entsprechend 28600^m Kupferdraht von 1^{mm} Dicke für 2 Flaschen von zusammen 4,4 Quadrat-Fufs innerer Belegung.

Hätte ich die lange Leitung ausgeschaltet und die beiden Belegungen durch einen kurzen Leiter [1]) geschlossen, so würde der Gränzwiderstand freilich geringer ausgefallen seyn. Frühere Beobachtungen [2]) über die kleinste Länge des Funkenschweifes hatten nämlich für das oben erwähnte Beispiel den Widerstand $0^m,009$ verdünnte Schwefelsäure oder etwa 6000^m Kupferdraht von 1^{mm} Dicke ergeben. Wenn diese Zahl auch wegen der Schwierigkeit der damaligen Beobachtung auf keine grofse Genauigkeit Anspruch macht, so darf man doch den sichern Schlufs daraus ziehen, *dafs jene Gränze des Widerstandes für die oscillatorische Entladung mit wachsender Leiterlänge weiter hinausrückt* [3]).

Da der Widerstand von 6000^m bis 28600^m Kupferdraht ein sehr bedeutender zu nennen ist, darf man wohl behaupten, dafs fast alle Experimente älterer und neuerer Zeit, welche an einer Leydener Flasche mit einem vollen metallischen Schliefsungsbogen angestellt worden sind, es

1) Um einer richtigen Anschauung von den Vorgängen bei einer elektrischen Entladung zu folgen, mufs man sich vor Allem davor hüten, dafs man nicht etwa einen langen und einen kurzen Leiter von demselben Widerstande in der Wirkung gleichsetzt.

2) Vergl. Ber. d. königl Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. Bd. 11, S. 171.

3) Verschiedenheiten des Rückstandes kommen nicht in Betracht.

mit der oscillatorischen Entladung zu thun gehabt haben. Es erklären sich hierdurch manche bisher wenig berücksichtigte Beobachtungen älterer Forscher, von denen ich auf einige aufmerksam machen möchte und zugleich untersuchen, ob sich da vielleicht eine andere Methode zur Bestimmung des Gränzwiderstandes auffinden lasse.

Zuerst erinnere ich an zahlreiche, aber, wie es scheint, wenig bekannte Versuche von Bohnenberger. Dieser ausgezeichnete Beobachter beschreibt in seinen »Beiträgen zur Elektricitätslehre«, St. III, eigenthümliche Erscheinungen beim Durchschlagen eines Entladungsfunkens durch eine Lage Papier, in deren Mitte sich ein Stanniolblatt befindet. Unter diesen Umständen findet er nämlich, dafs der Funke von jedem Pole bis zum Stanniol in immer zahlreichern und kleinern Löchern die einzelnen Blätter durchbricht, und dafs einige dieser Löcher, oder, wenn sie sich durch mehrere Blätter fortsetzen, ganze Reihen von Löchern ihren Wulst nach der positiven, andere nach der negativen Seite der Flasche gekehrt haben. Da wo ein Loch sich nicht weiter fortsetzt, also die Elektricität zwischen den Blättern für eine kleine Strecke einen Seitenweg eingeschlagen zu haben scheint, ist stets ein Eindruck, wie mit einem stumpfen Pfriem in die nächsten Blätter hervorgebracht. Die grofsen Centrallöcher in unmittelbarer Nähe der Pole zeigen dagegen an einer Stelle ihrer Peripherie eine Umbiegung nach der positiven, an einer anderen nach der negativen Seite. Neben der ausführlichen Beschreibung giebt Bohnenberger zahlreiche Abbildungen der durchgeschlagenen Löcher, so dafs man an der Richtigkeit seiner Beobachtungen wohl nicht zweifeln darf. Wie aus der Theorie der elektrischen Oscillationen für die Beobachtungen eine ungezwungene Erklärung abgeleitet werden könnte, brauche ich wohl nicht weiter auszuführen.

Hierdurch veranlafst, untersuchte ich, ob nicht jener Gränzwiderstand vielleicht dadurch zu bestimmen sey, dafs man ein Blatt Papier bei verschiedenen Widerständen der Leitung von Funken durchbohren läfst. Es war ja möglich,

dafs man bei jenem gesuchten Widerstande, wo die continuirliche Entladung Platz greift, eine Ausbiegung des Lochrandes nach einer bestimmten Seite wahrnehmen würde, allein die Versuche gaben ein negatives Resultat; die continuirliche Entladung zeigte bei einem dünnen Blatt Papier das Loch rein ausgeschlagen, ohne sichere Andeutung einer bestimmten Richtung des Stofses. Bei einem Stück Pappe war dagegen, jedenfalls durch die seitliche Wirkung der Explosion innerhalb der Masse, der Rand auf beiden Seiten nach Aufsen aufgeworfen.

Eine andere merkwürdige Erscheinung zeigen die Priestley'schen Ringe und Flecke. Wie bekannt treten sie an den gegenüberliegenden Punkten zweier durch Luft getrennter Leiter auf, zwischen welchen die Elektricität bei einer Flaschenentladung überspringt. Im Allgemeinen findet man auf jeder Fläche eine oder mehrere Stellen, wo die Oberfläche wie zerschmolzen erscheint, oder als wenn von derselben Theile herausgerissen sind, während sich in der Umgebung eine reiche Oxydschicht abgelagert hat; die letztere bildet unter Umständen ein System von Ringen, in deren Mitte die Grübchen als ein Centralfleck erscheinen. Versuche, welche ich anstellte, indem ich den Entladungsschlag zwischen blank polirten Messingkugeln stattfinden liefs, gaben folgende Resultate.

Beschränkt man die Zahl der Oscillationen auf eine einzige, so zeigt sich, dafs am positiven Pol ein sehr kleines Grübchen, eingefafst von einem feinen aber dunklen Oxydringe (Fig. 11 Taf. IV, *a*) entsteht, während auf der negativen Kugel eine dünne ausgebreitete Wolke von Oxyd (Fig. 11, *a'*) sich bildet, je nach der Menge der angewendeten Elektricität, bald mehr, bald weniger erkennbar [1]). Hat man die zweite Oscillation mit auftretend, so läfst sich auf

1) Die Ausbreitung des elektrischen Stromes von der positiven zur negativen Seite bietet nichts Ueberraschendes. Aus den elektrischen Lichterscheinungen ist derartiges längst bekannt; ich brauche nur an die baumförmige Ausbreitung des einfachen Conductorfunkens zu erinnern.

dem negativen Pol aufser der Wolke meistens auch noch eine Spur von einem feinen Ringe und einem zerschmolzenen Centrum erkennen (Fig. 11 Taf. IV, *b'*), während man auf dem positiven Pol eine schwache kaum sichtbare Wolke von Oxyd zu dem sich bildenden Ringe hinzutreten sieht (Fig. 11, *b*) ähnlich wie sie bei der continuirlichen Entladung dem negativen Pole allein entsprach. Indem man durch Verringerung des Widerstandes eine gröfsere Anzahl von Oscillationen bei der Entladung auftreten läfst, kann man die Grübchen und Wolken auf jeder Polkugel vermehren [1]). Leider decken sie sich zum grofsen Theil oder die eine Oscillation reifst theilweise das von der vorhergehenden gebildete Oxyd herunter, wodurch eine weitere Unterscheidung unmöglich wird; sonst würden die Priestley'schen Ringe ein vortreffliches Mittel abgeben, um die Zahl der Oscillationen zu bestimmen. Wenn man keinen Spiegelapparat zur Verfügung hat, so halte ich die Priestley'schen Flecke immer für das beste Mittel [2]), den Uebergangspunkt der oscillatorischen Entladung in die continuirliche annähernd zu finden. Ausgedehntere Versuche mit Polkörpern verschiedener Form und Beschaffenheit würden

1) Die Figuren, welche den Akademieberichten fehlen, sind durch Entladung von 16 Flaschen bei 5^{mm} Schlagweite hervorgebracht und in etwa 10maliger Vergröfserung dargestellt. Die Buchstaben *a*, *b*, *c*, *d* beziehen sich auf den positiven, die Buchstaben *a'*, *b'*, *c'*, *d'* auf den negativen Pol. Es entstand

a a'	beim Gränzwiderstande	0,014 m	Meter eines milli-
b b'	beim Widerstande von etwa	0,006	meterdicken Fadens
c c'	» » » »	0,002	verdünnter Schwe-
d d'	» » » »	0,001	felsäure.

Von den Figuren hat natürlich nur *a a'* eine allgemeinere Gültigkeit, während die übrigen als Bilder drei specieller Entladungen, nur zur besseren Veranschaulichung des Gesagten dienen können.

2) Die kürzlich (in den Monatsberichten d. Berlin. Acad. vom 9. August 1860) von Dr. Paalzow veröffentlichte Methode zur Nachweisung der elektrischen Oscillationen dürfte sich vielleicht auch zur Bestimmung des Gränzwiderstandes eignen.

möglicherweise die Brauchbarkeit dieser Methode noch erhöhen [1]).

Eine eigenthümliche Angabe, die sich aus den Gesetzen der Oscillationen erklären läfst, rührt von Nairue her. Um das Zerspringen der Flaschen, was den ältern Forschern nicht nur häufig während der Ladung, sondern oft gerade im Augenblicke der Entladung und nicht selten an mehreren Stellen zugleich widerfuhr, zu verhüten, schreibt derselbe vor, dafs man die Batterie nie durch einen guten Leiter entladen dürfe, wenn derselbe nicht wenigstens 5 Fufs Länge habe. Da, wie ich gefunden [2]), die Oscillationen mit wachsender Länge des Schliefsungsdrahtes an Dauer zunehmen, das Maximum der Stromstärke also abnimmt, so ist es einleuchtend, dafs durch gröfsere Länge die »*Schlagweite*« der strömenden Elektricität herabgesetzt wird. Die Fähigkeit, eine Glaswand zu durchschlagen, mufs also für dieselbe Ladung ebenfalls eine geringere werden durch Verlängerung des Schliefsungsbogens. Auch die Priestley'sche Beobachtung, dafs nach dem Zerspringen der Batterie nicht immer blofs eine, sondern oftmals mehrere Flaschen zugleich zersprungen sind, scheint nach der Annahme von Oscillationen weniger unnatürlich.

Von älteren Versuchen [3]) möchte ich schliefslich nur noch an diejenigen erinnern, welche von Lullin, Henley u. A. angegeben worden sind, um aus den Wirkungen des

1) Die von Riefs (in den Berliner Monatsberichten; Sitzung vom 22. Oct. 1860) angekündigte Untersuchung, obschon sie einen ganz anderen Zweck verfolgen und ganz andere Gesichtspunkte zu Grunde legen mufs, könnte dennoch hierüber einige Aufschlüsse geben.

2) Berichte der königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Bd. 11, S. 173.

3) Die von Priestley in seiner *Geschichte der Elektricitätslehre* (S. 479 der Uebersetzung von Krünitz) angeführten Beobachtungen über den Ton des Entladungsschlages dürften wohl mit den Gesetzen der Oscillationen in keinem Zusammenhang zu bringen seyn, obschon es merkwürdig bleibt, dafs Priestley die Tonhöhe des Entladungsschlages *mit wachsender elektrischer Oberfläche abnehmend*, dagegen *von der Stärke der Ladung fast unabhängig* fand.

Entladungsfunkens die Richtung der elektrischen Materie bei der Entladung zu bestimmen. Sämmtliche Versuche dieser Art geben nur mehr oder weniger unsichere Resultate; unter *ganz beschränkten* Bedingungen sind die Prüfungsmittel brauchbar und selbst dann sind die Angaben oft zweifelhafter Natur. Geht man von der Theorie der elektrischen Oscillationen aus, so erklärt sich diese Unsicherheit höchst einfach, wenn man bedenkt, dafs, wie auch die Bohnenberger'schen Beobachtungen und die Priestley'schen Flecke anzudeuten schienen, die einzelnen Oscillationen an der Unterbrechungsstelle in ihrem Wege und in ihrer Wirkung einander nicht genau entsprechen.

Welche wichtige Rolle die Oscillationen und der Gränzwiderstand bei den Savary'schen Beobachtungen, ferner bei den Riefs'schen Untersuchungen über die Erwärmung bei Entladung in Flüssigkeiten spielen müssen, darauf habe ich schon früher ebenfalls hingedeutet.

XI. *Zur Intensität der Lichterscheinungen; von Freiherrn von Reichenbach.*

Hr. A. Wüllner hat uns in verschiedenen sehr klar gehaltenen Abhandlungen in diesen Annalen [1]) zu der Ansicht hingeleitet, dafs jede Molecularbewegung mit Elektricitätsentwicklung verbunden sey. Zur Beantwortung der hierin liegenden oftmals bestrittenen und wiederbehaupteten Frage sammeln sich der Thatsachen immer mehr und mehr und eine Lösung in positivem Sinne gewinnt an Wahrscheinlichkeit. Letztere würde wachsen, wenn ähnliche Reihen von Vorgängen aus anderen Gebieten der Physik jenen zur Seite gestellt werden könnten. Man hat sich jetzt bemüht,

1) Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 94 u. Bd. CXI, S. 630.

gewisse magnetische Erscheinungen in der Körperwelt zu generalisiren, die mit Molecularbewegung verbunden sind. Aber auch vom Lichte lassen sich Thatsachen nachweisen, die hieher nicht ohne Bezug seyn möchten.

Bekannt genug sind die mannichfachen Lichterscheinungen bei der Phosphorescenz und Hr. Heinrich Rose hat diese bei der Krystallisation durch seine Beobachtungen an der krystallisirenden arsenigten Säure um eine wichtige Thatsache reicher gemacht [1]). In den jüngsten Tagen hat Phipson [2]) darzuthun versucht, dafs die leuchtende Materie an todten Fischen keinen Phosphorgehalt besitze, dafs sie auch unter Wasser leuchte, und dafs Sauerstoffabsorption keinen Antheil an der Lichtentwicklung im Sinne langsamer Verbrennung haben könne.

Diese Erscheinungen besitzen einen weiten Umfang, viel weiter, als in unsern Lehrbüchern der Physik sich angegeben findet. Manche davon sind in gewöhnlicher Dunkelheit nicht sogleich sichtbar, sondern erfordern eine auf das Sorgfältigste hergestellte, ganz absolute Finsternifs, bevor sie wahrgenommen werden können. So sind namentlich manche Arten Scheinholz nicht selten so schwach leuchtend, dafs man sie in gewöhnlicher Finsternifs nicht, sondern nur bei der sorgfältigsten Abhaltung aller Spuren von Licht erkennen kann. Allein bei vielen Lichterscheinungen reicht auch die entschiedenste Lichtabwesenheit noch nicht hin, sie alsbald zu sehen und auch Placidus Heinrich hat hierin die Hülfsmittel noch nicht erschöpft. Das menschliche Auge hält die Eindrücke der Tageshelle und die der Feuerbeleuchtung viel länger als man gewöhnlich annimmt und auch dann noch merkwürdig lange zurück, wenn diese Lichtquellen schon entfernt sind, und dasselbe in der äufsersten Finsternifs sich befindet. Es erfordert diefs noch die Hinzufügung einiger *Ausdauer des Aufenthaltes in der Finsternifs*. Das Auge ist nicht sogleich, so wie es ins Finstere kommt, in vollem Besitze seiner Sehfähigkeit für

1) Pogg. Ann. Bd. LII, S. 443 u. 585.
2) *Compt. rend. T.* 51, *p.* 541.

Lichteindrücke von sehr geringer Intensität; die Pupille ist an die starken Reitze des Sonnen- und Feuerlichtes so gewöhnt, und hat sich für sie so sehr eingerichtet, dafs es einer längeren Pause bedarf, bis sich jene auf ein Maafs erweitert hat, das der absoluten Abwesenheit alles gewöhnlichen Lichtreizes entspricht. Wenn man auf solche Weise zwei, drei, vier Stunden in absoluter Finsternifs verweilt hat, dann erst ist nach und nach die Wirkung der Tageshelle vergangen, die relative Verblendung hat aufgehört, und das Auge beginnt nun, für Lichtreize Empfänglichkeit zu erlangen, die früher wirkungslos an ihm vorübergingen, Sehfähigkeit für Leuchten von der untersten Stufe der Lichtintensität zu gewinnen, welche es ohne solche Vorbereitungen durchaus nicht wahrzunehmen vermochte.

Aber noch mehr. In Beziehung auf subjective Auffassung nämlich giebt es solcher feinen Leuchten viele, welche Jedermann sieht, wenn er lange genug im Dunkeln seine Augen dazu vorbereitet hatte. Allein da sie von ungleicher Stärke sind, und in abnehmender Folge manche endlich von äufserst geringer Lichtstärke werden, so sind schwache Augen, solche nämlich, denen eine geringere Reizfähigkeit als andern von Hause aus zukommt, auch weniger im Stande, sehr schwachen Lichterscheinungen bis zu einer Gränze zu folgen, welche reizbarere Sinne zu erreichen im Stande sind. Darin liegt wenig Auffallendes. Sind doch die Menschen alle am hellen Tage mit sehr verschiedener Sehfähigkeit begabt. Während ein geübter Jäger auf unglaubliche Ferhen die Dinge noch genau unterscheidet, ist ein ins Zimmer eingemauerter Schreiber bei der Art seiner immer gleichen Beschäftigung allmählich myop geworden; viele hören in abendlicher Dunkelkeit schon auf zu sehen, wenn andere gleich Eulen noch lange hinfort ihre Umgebungen unterscheiden; manchen Leuten sieht die Welt wie ein Kupferstich aus: andere verwechseln die Farben, oder sehen nur Eine Farbe und sind dabei im Uebrigen ganz kerngesund. Bei manchen Menschen wirken zeitweilige Dispositionen mit ein, während sie an dem einen Tage im Finstern recht

gut die feinsten Leuchten sehen, ist an andern Tagen ihr Sehvermögen dafür matter und schwächer, oder sie müssen länger im Finstern verweilen, bis sie mit gewohnter Deutlichkeit darin sehen. Aehnliches kommt aber in allen Sinnen und Geistesthätigkeiten in gleicher Weise vor. Bessel constatirt, dafs sogar die geistige Auffassung sämmtlicher Eindrücke bei verschiedenen Menschen mit verschiedener Geschwindigkeit von Statten geht. Noch sind, soweit mir bekannt, von Niemandem Versuche darüber angestellt worden, wie verschiedene Augen und ihre Sehkraft sich dann verhalten, wenn man damit *längere Zeit* im Finstern verweilt. In dieser Richtung nun habe ich eine lange Reihe von Untersuchungen angestellt und dabei die mir unerwartete Beobachtung gemacht, dafs viele Menschen, vielleicht die Hälfte derselben, bei Verweilen im Finstern mit mehr oder minderer Deutlichkeit eine Menge leuchtender Vorgänge gewahren, während viele andere nicht Schärfe der Sehkraft genug besitzen, sie zu erkennen.

Hier sind es nun mancherlei Molecularbewegungen, von denen ich zu beobachten Gelegenheit hatte, dafs sie unter gewissen Umständen Leuchten von sich geben, an denen die Wissenschaft bisher noch wenig Theil genommen hat. So namentlich die chemichen Thätigkeiten in der Natur. Eine gewisse Anzahl von leuchtenden Vorgängen finden wir zwar in Gmelin's Chemie sorgfältig gesammelt und geordnet; allein weit über diese hinaus reichen die sichtbaren Lichtentwicklungen aus physischen und chemischen Processen, ich erlaube mir einige hieher gehörige Beispiele vorzuführen. Wenn man einfach ein Stück Eis im Finstern in Zimmerwärme bringt, so sehen viele Leute nach längerer Zeit im Finstern die Wassertropfen davon herabfallen. Sie sind nicht eben so hell, dafs man sie wie Funken erblickte; aber der Umstand allein schon, dafs man sie überhaupt erblickt in einem verfinsterten Raume, in welchem man wegen gänzlicher Abwesenheit alles Lichtes schlechterdings nichts sehen kann, ist für sich allein schon bündiger Beweis, dafs sie leuchten, wenn auch äufserst schwach.

Nichts ertheilt ihnen hier Licht, das sie reflectiren könnten, weil jede Spur von äufserem Lichte mangelt. Und doch kann das Auge seiner Natur nach nichts wahrnehmen, als was ihm Licht zusendet. Indem es nun die Tropfen wahrnimmt und jeden einzelnen zählen kann, empfängt es nothwendig von ihnen Licht. Sie müssen also Eigenlicht haben, was allein ihnen die Eigenschaft zu ertheilen vermag, wahrnehmbar, erkennbar, sichtbar zu werden, gleichviel ob stark oder schwach, wenn nur immer mit Deutlichkeit und Sicherheit.

Einen umgekehrten Versuch leitete ich mit Glaubersalz ein. Es ist bekannt, dafs eine heifs gesättigte Wasserlösung davon beim Erkalten nicht krystallisirt, wenn man sie in einem Glase bedeckt hält. Als ich ein solches in die Finsternifs brachte, wurde nichts davon wahrgenommen, was es von den andern Gegenständen auf dem Tische unher besonders unterschieden hätte. So wie ich aber die Glasbedeckung hinwegnahm und die Flüssigkeit berührte, ward der ganze Kelch, der sie enthielt, sichtbar und leuchtete ziemlich lebhaft solange fort, als nun die Krystallisationsthätigkeit darin andauerte. Als sie nach einigen Minuten vollendet war, trat das Ganze bald in die allgemeine Dunkelheit zurück. Dort beim Eise war die Molecularbewegung *Schmelzung*, hier ist sie *Erstarrung*; in beiden Fällen wurde Licht entwickelt. Aber auch die *Gasification* zeigt dieselben Erscheinungen. Zu dem Ende brachte ich ein erhitztes gufseisernes Gefäfs in die Dunkelheit und spritzte Wassertropfen darein. Man sah sie weifsleuchtend über die Oberfläche hinrollen und helle Dampfwolken von sich geben. Noch stärker war die Lichterscheinung, wenn ich Kampferbrösel darauf streute. Wenn ich eine Schaale voll Wasser unter die Luftpumpe brachte, die ich in der Finsternifs aufgestellt habe, so wurde die Oberfläche der Flüssigkeit bei jedem Hube des Kolbens hellleuchtend gesehen. Als ich eine Schaale mit concentrirter Schwefelsäure daneben gestellt hatte, wurde auch diese, umgekehrt durch die Wirkung der *Dampfverdichtung*, leuchtend.

Die moleculare Umsetzung der feinsten Theile in der *chemischen Bewegung* giebt uns die auffallendsten Lichterscheinungen an die Hand. Ich hatte ein Stück gewöhnlichen Kalkspathes in einen Glasstutzen gelegt und mit Wasser übergossen. So oft ich nun im Finstern etwas Salzsäure in das Wasser gofs, wurde der Kalkspath leuchtend. Die ganze Flüssigkeit, worin die chemische Zersetzung sprudelte, wurde hell, wie eine leuchtende geschmolzene Flüssigkeit. Man sah darin Blasen wie Perlen aufsteigen und über das Glas einen leuchtenden Dunst sich heben. Ich selbst, der ich die Erscheinungen veranstaltete, habe sie niemals zu sehen vermocht; allein es ist auch unter meinen Freunden bekannt, dafs ich ein sehr schwaches Auge besitze. Gleichwohl habe ich ähnliche Lichterscheinungen gesehen, jedoch nur solche, die von merklich stärkerer Intensität waren. Unter den Personen, die diese und ähnliche chemische Lichterscheinungen bei mir sahen, befinden sich viele gebildete Menschen, mehrere Professoren der Physik, der Chemie, der Medicin und verwandter Naturwissenschaften, die mich ermächtigten, ihre Namen zu nennen; es wird aber vielleicht besser seyn, nicht an Autoritäten, sondern an die Wiederholungen des Experimentes in fremden Händen zu appelliren.

Es giebt eine Menge ähnlicher Versuche, welche sich mit der gröfsten Leichtigkeit von jedem Laien wiederholen lassen. Als Beispiel will ich ein gewöhnliches Brausepulver aufzählen. Wenn man den einen der dabei gebräuchlichen Körper in Wasser auflöst und den andern dazu hineinthut, so wird das Salz, das Wasser, die Blasen, die aufsteigenden Dämpfe, ja selbst das Glas leuchtend. Wenn man beide Körper, die Säure und das Salz, jeden für sich vorher in Wasser auflöst, so zeigen beide hiebei schwächere Lichtentwicklung; und gieſst man sie dann schnell zusammen, so entwickelt sich eine Fluth wirbelnder Leuchten von ungleich stärkerer Intensität.

Ein ähnlicher Fall ist es, wenn man nur Schwefelsäure in Wasser träufelt. Augenblicklich, so wie beide in Be-

rührung kommen, findet Lichtentwicklung statt, und wenn ich die Flüssigkeiten mit dem Stabe umrührte, wurden sie durch und durch leuchtend. Wenn ich, mit einiger Vorsicht, den Versuch im Finstern umkehrte, und in eine offene Schaale voll concentrirter Schwefelsäure ein Wassertröpfchen spritzte, sah man jedes im Augenblicke, da es auf die Säurefläche fiel, einen hellleuchtenden Punkt erzeugen.

Kein Chemiker wird verwundert seyn, wenn ich an das Licht erinnere, das im Finstern sichtbar wird, wenn man Schwefelsäure auf frischgebranntem Kalk tropft. Dieſs haben schon lange vor mir Andere gesehen und bezeugt, und diese Erscheinung ist so stark, daſs ich selbst mit meinen schwachen Augen die Leuchte in der Finsterniſs auftreten sah.

Mag man nun eine chemische Thätigkeit einleiten, welche man immerhin will, *immer* wird man in tiefer Dunkelheit mit gehörig vorbereiteten Augen und zureichend reizbarem Sehvermögen in ihrem Gefolge Lichtentwicklung gewahr werden. Nicht bloſs künstlich erzeugte, sondern ebenso auch spontane Chemismen aller Art sind mit Leuchten verbunden. Dahin gehören nun zunächst Gährung. Eine Flasche Weinmost, eine Kufe voll gepreſsten Weintrebern in Gährung, sind in beständiger Leuchte durch ihre ganze Masse. Dasselbe thun bei der Verwesung nicht bloſs leuchtende Fische, wie man dieſs häufig wahrgenommen hat, sondern alle verwesenden und faulenden Körper ohne alle Ausnahme. Ich habe in warmen, sehr finstern Sommernächten öfters Leute von gutem Sehvermögen hinausgeführt in den mein Landhaus umgebenden Park. Obwohl die Finsterniſs noch nicht so stark war, als ich sie künstlich in eigens dazu eingerichteten Zimmern zu solchen Versuchen hervorbrachte, so sahen sie doch eine Menge mehr oder minder leuchtender Gegenstände unter dichten Baumgruppen und in geschlossenen Waldpartien. Ich lieſs sie solche vom Boden auflesen und nahm sie mit nach Hause. Sie waren später bei Lichte betrachtet niemals etwas anderes, als faulende oder modernde Körper, Schwämme, Moose,

Flechten u. dergl. Alle Leichen von todten Thieren leuchten und es leitet sich offenbar das Wort Leiche unmittelbar von dieser Erscheinung ab.

Unsere Lunge ist bekanntlich ein Herd starker chemischer Thätigkeit. Wenn wir dieſs nicht von tausend andern Beweisen her schon wüſsten, so müſsten wir es jetzt erfahren von den leuchtenden Erscheinungen, die daraus hervorgehen. Die Luft nämlich, die wir ausathmen, der Hauch den wir ausströmen, tritt als eine feine lichte Wolke aus unserem Munde. Jedes Wort, das wir sprechen, ist von Wölkchen begleitet, die leuchtend ausgestoſsen werden. Ich zweifle keinen Augenblick, daſs Lungenkrankheiten unverzüglich an der Art der Leuchte ihres Athems erkannt werden müſsten, wenn Jemand der Prüfung dessen sich widmen möchte. Der gesunde Athem ist weiſslich; ein kranker Athem würde allen analogen Erfahrungen zufolge röthlich in verschiedenen Abstufungen je nach der Beschaffenheit der Krankheit sich zeigen.

Der menschliche Körper überhaupt, als ein ununterbrochener thätiger Herd chemischer Geschäftigkeit, ist eine groſse Quelle feiner Lichtentwicklung. Seine ganze Oberfläche ist in beständiger Wasserdampfausgabe und anderer Excretionen, so wie Imbibition und Verarbeitung von mancherlei Stoffen begriffen. Jede nackte Stelle unseres Leibes steht deswegen auch in beständiger Selbstleuchte. Der ganze nackte Mensch ist ein Selbstleuchten, weiſslich wo er gesund ist, röthlich wo er leidet. Ich habe durch Eis künstliche örtliche Erkühlung an mir selbst erzeugt. Solange das Uebel dauerte, leuchtete die Stelle roth; sobald die Lebensthätigkeit es überwunden hatte, wurde der krank gemachte Fleck wieder weiſslich. Menschen im Scharlach, in den Masern, im Fieber, im Katarrh, im Schupfen wurden alle rothleuchteud in verschiedenen Abänderungen gefunden; ja sie wurden rothleuchtend befunden noch bevor sie sich krank fühlten. Sie waren angesteckt, das Uebel hatte sie schon ergriffen, ehe sie sich dessen noch bewuſst waren, man sah sie in röthlicher Leuchte und in den nächsten

Tagen legten sie sich krank nieder. Die Secretionen, die chemische Thätigkeit ihrer äufseren Organe war schon in ordnungswidrigem Gange und die eingetretenen Anomalien kennbar an der veränderten Farbe ihrer Lichtemanation.

Ganz ähnlich *wirkt der Schall.* Eine Metallglocke oder eine Glasschaale, durch Anschlag ins Tönen versetzt, wurde im Finstern leuchtend und diefs dauerte so lange fort, als der Laut hörbar war.

Auch *die Wärme* erzeugt überall schwaches Licht, wo sie einigermafsen gesteigert wird. Das einfachste Beispiel war der Stubenofen. Sobald er von aufsen her geheizt wurde, trat er im Finstern mit seiner ganzen Eisenoberfläche in eine feine Leuchte. Ein paar übereinander geriebene Holzstäbe, beide mit einer Raspel überfahren, Eisen mit einer Feile geschärft, leuchteten entlang beider Berührungsflächen.

Am schönsten aber treten diese zarten Lichterscheinungen bei den Molecularbewegungen hervor, welche die Elektrolyse begleiten. Der ganze Apparat einer Volta'schen Säule, wenn sie geschlossen wird, tritt in Leuchte. Dazu bedarf es keiner grofsen elektrischen Intensität, jede Säule, jedes Element für sich allein, entwickelt feinen Lichtschein, am deutlichsten immer sichtbar an den Stellen, wo die chemische Zerlegung stattfindet. Wenn schon jedes Stückchen Bernstein, jedes Stängelchen Lack, das man ein paar Mal über den Rockärmel führt, im Finstern auf seiner ganzen Oberfläche leuchtet, so kann man sich denken, wie hell die Harzfläche eines geschlagenen Elektrophors wird. Die Glasscheibe in der Reibmaschine wird in der Gänze leuchtend, wenn sie durch die amalgamirten Kissen gleitet. Die Drahtleitungen werden alle sichtbar, und ist es der Rheophor einer hydroelektrischen geschlossenen Kette, so gewahren gute Augen ihn nicht blofs in einen leuchtenden Dunst gehüllt, sondern sie erkennen diesen Dunst in Bewegung in Form einer gedehnten Schraube, die den Draht umfliefst. Alle Beobachter stimmen in dieser merkwürdigen Thatsache überein, die ein sichtbares Bild von elektrischen Erschei-

nungen gewährt, welche die Physik als eins ihrer mühsamsten Ergebnisse erschlossen hat.

Diese Beobachtungen sind alle sehr leicht zu controliren und zu vervielfältigen. Es bedarf dazu nur des Einen, der Herstellung eines *absolut* finstern Zimmers, was am Ende doch nur eine ziemlich geringfügige Mühe in Anspruch nimmt. Jeder Professor der Naturwissenschaften hat eine Anzahl Zuhörer, die ihm folgen, und wenn er nur auf Gerathewohl ein Dutzend davon einige Stunden zu sich in die Finsterniſs nimmt, so wird er immer etliche darunter finden, welche Lichterscheinungen von so geringer Intensität wahrnehmen, und das Mitgetheilte bewähren.

Noch giebt es zahlreiche Fälle von Auftreten äuſserst schwachen Lichts, die ich hier, um den kostbaren Raum zu schonen, übergehe. Es wird genügen um die Angabe zu begründen, daſs allen Molecularbewegungen überall auch Lichterscheinungen zur Seite gehen, ganz ebenso wie nach Hrn. Wüllner elektrische Entwicklungen sie begleiten.

Schloſs Reisenberg nächst Wien, im Februar 1861.

XII. *Ueber die Unterniobsäure; von Heinr. Rose.*

Die Unterniobsäure hat ungeachtet ihres geringeren Sauerstoffgehalts sehr viele Aehnlichkeit mit der Niobsäure, so daſs es sehr schwer ist, sie von derselben schnell und sicher zu unterscheiden. Im ganzen Gebiete der Chemie ist kein zweites Beispiel bekannt, daſs zwei Säuren desselben Radicals, mit so ähnlichen Eigenschaften ihrer atomistischen Zusammensetzung nach, zu zwei ganz verschiedenen Klassen von Säuren gehören. Es ist ferner ganz ungewöhnlich, daſs beide Säuren bei der Behandlung mit den meisten Reagen-

tien ihre Zusammensetzung vollkommen behalten, und dafs dadurch nicht die eine in die andere verwandelt werden kann. Die Unterniobsäure kann durch keine Art der Oxydation zu Niobsäure oxydirt werden; und nur durch wenige reducirende Mittel kann man die Niobsäure aber nur sehr unvollständig in Unterniobsäure verwandeln.

Die Unterniobsäure wurde von mir nach folgenden zwei Methoden dargestellt:

1. Durch Zersetzung des Unterniobchlorids vermittelst Wassers. Diefs war früher die alleinige Methode, durch welche ich diese Säure erhielt, indem ich sonst der Meinung war, dafs in den Columbiten die Säuren zweier Metalle enthalten seyen, (die ich nur von einander trennen konnte, indem ich sie in Chloride verwandelte), wozu mich auch die Untersuchungen mit dem Löthrohr bestimmten. Ich habe schon mehrmals bemerkt, dafs wenn man durch Mengung der Säuren des Niobs mit Kohle vermittelst Chlorgas beide Chloride des Niobs erzeugt, das Niobchlorid reiner von Unterniobchlorid erhalten werden kann, als umgekehrt. Man kann indessen ein reines Unterniobchlorid erhalten, wenn man bei der Bereitung desselben die Bedingungen erfüllt, die ich früher angegeben habe [1]).

2. Die Unterniobsäure ist in den Columbiten von Bodenmais in Baiern, von Nordamerika und von Grönland enthalten, und man erhält sie als solche, wenn man dieselben mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, und die Säure daraus absondert, wie ich es später bei der Zerlegung der Columbite ausführlich angeben werde. Ist dann die Unterniobsäure von den Spuren von Wolframsäure und von Zinnoxyd vollkommen gereinigt, so ist sie rein, und nicht in Niobsäure verwandelt worden. Nur in den Columbiten ist die Unterniobsäure als die einzige Säure mit Basen (Manganoxydul und Eisenoxydul) verbunden. In dem Samarskit und in dem Tyrit ist noch Uranoxyd, im Euxenit Titansäure und im Fergusonit Zirkonsäure als elektronegativer Bestandtheil neben der Unterniobsäure enthalten.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 469,

Während es nicht glückt, die Unterniobsäure unmittelbar in Niobsäure zu verwandeln, kann letztere durch reducirende Mittel zwar in Unterniobsäure verwandelt werden, aber nur sehr unvollständig. Das wirksamste Mittel in dieser Hinsicht ist das *saure schwefelsaure Ammoniak*. Schmelzt man mit diesem Salze die Niobsäure lange und anhaltend, so nimmt sie an Gewicht ab, und verwandelt sich, aber nur zum Theil, in Unterniobsäure. 1,425 Grm. Niobsäure mit 10 Grm. schwefelsaurem Ammoniak gemengt und nach Hinzufügung einer hinreichenden Menge von concentrirter Schwefelsäure damit lange geschmolzen, darauf nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, vollständig ausgewaschen und zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht, wogen 1,410 Grm. Diese nochmals mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak bis zu einem klaren Syrup geschmolzen, der nach dem Erkalten, und nach Umschütteln zu einer milchweifsen Masse erstarrte, hinterliefsen nach der Behandlung mit Wasser 1,388 Grm. Der ganze Gewichtsverlust der Niobsäure betrug also 0,037 Grm. oder 2,60 Proc. Wäre die Niobsäure vollständig in Unterniobsäure verwandelt worden, so hätte sie 6,17 Proc. an Gewicht verlieren müssen. Man sieht also, dafs die Reduction nur schwierig und sehr unvollkommen von statten geht.

Diese Reduction ist nur die Folge der reducirenden Kraft des Ammoniaks. Die Versuche wurden oft wiederholt, und nur bei dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak konnte ein Gewichtsverlust bemerkt werden. Nie war diefs der Fall, wenn die Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen wurde. Ich will hier nur ein Beispiel davon anführen. 2,716 Grm. Niobsäure mit der sechsfachen Menge des sauren schwefelsauren Kalis lange und anhaltend geschmolzen, wogen nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser, und nachherigem Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak genau wieder 2,716 Grm. Die Behandlung mit saurem schwefelsaurem Kali wurde noch ein-

mal wiederholt, und genau wiederum dieselbe Gewichtsmenge von Niobsäure erhalten. Nun aber wurde diese Quantität mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zusammengeschmolzen und 2,640 Grm. erhalten. Es hatte also ein Verlust von 0,076 Grm. oder von 2,80 Proc. stattgefunden.

Andere ammoniakalische Salze scheinen eine noch schwächere reducirende Einwirkung auf die Niobsäure auszuüben. Durch kohlensaures Ammoniak findet bei der Niobsäure keine Gewichtsverminderung statt, und man kann deshalb ohne Nachtheil die Niobsäure, wenn man sie vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und darauf mit Wasser behandelt hat, mit etwas kohlensaurem Ammoniak glühen, um sie leichter von den Spuren von Schwefelsäure zu befreien.

Mengt man Niobsäure mit oxalsaurem Ammoniak und setzt das Gemenge einer vorsichtig nach und nach bis zu einer starken Rothglühhitze gesteigerten Temperatur aus, so findet eine sehr geringe Reduction statt. 1,041 Grm. Niobsäure zweimal mit dem ammoniakalischen Salze gemengt und geglüht, verloren dadurch nur 0,014 Grm. oder 1,34 Proc.

Es wurden, um die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Niobsäurehydrat zu untersuchen, 2,101 Grm. Niobsäure mit der fünffachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und die ausgewaschene Niobsäure zwei Tage hindurch mit Schwefelammonium digerirt, darauf filtrirt, ausgewaschen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wiederum ausgewaschen und geglüht. Es wurden 2,072 Grm. Niobsäure erhalten. Aber die Lösung gab nach Abdampfen und Verflüchtigung der ammoniakalischen Salze noch 0,030 Grm., also im Ganzen 2,102 Grm. Niobsäure. Es hatte also keine Reduction der Säure stattgefunden, aber bemerkenswerth ist die, wenn auch nur geringe Löslichkeit der Säure im Schwefelammonium.

Dagegen erleidet durch oft wiederholtes Glühen mit Chlorammonium die Niobsäure eine theilweise Reduction. 0,925 Grm. der Säure verloren durch fünfmaliges Glühen

mit Salmiak 0,030 Grm. oder 3,24 Proc. an Gewicht. Da indessen, wie ich weiter unten zeigen werde, auch die Unterniobsäure einen freilich weit geringeren Gewichtsverlust durchs Glühen mit Salmiak (wohl durch Bildung von Chlorid) zeigt, so kann vielleicht auch bei der Niobsäure dadurch ein Gewichtsverlust entstehen.

Wird die Niobsäure mit *Cyankalium* gemengt und geschmolzen, so findet beim Schmelzen eine lebhafte Gasentwicklung statt, dann aber fliefst die Masse ruhig. Die erkaltete Masse war an einzelnen Stellen gelb, an anderen grau. Sie wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen; der unlösliche Rückstand hatte eine graue Farbe. Wurde derselbe mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmelzt, so konnte man deutlich in der geschmolzenen Masse fein vertheiltes Platin wahrnehmen. Sie wurde mit Wasser behandelt, und der ausgewaschene unlösliche Rückstand mit Königswasser digerirt, um das Platin daraus zu entfernen. Der Versuch gab eine grofse Gewichtsverminderung, aber er war mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft und hatte der wahrscheinlichen Fehlerquellen so viele, dafs ich sehr wenig Gewicht auf ihn lege.

Wird die Niobsäure mit Quecksilbercyanid gemengt, und damit geglüht, so findet kein Gewichtsverlust statt, wenn man auch mehrmals mit derselben Säure den Versuch wiederholt.

Durch die stärkste Weifsglühhitze erleidet die Niobsäure keinen Gewichtsverlust; nur manchmal einen sehr unbedeutenden, wenn eine theilweise Reduction zu einer niedrigen Oxydationsstufe stattgefunden, und sich eine braune Säure erzeugt hat. Ich habe übrigens gewöhnlich die Säure, welche ich dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, vorher und nachher gewogen, um mich davon zu überzeugen, dafs sie auch während der langen Dauer des Versuchs ihr Gewicht unverändert behält. Aber auch mehrere Versuche, bei welchen ich die Säure der Weifsglühhitze aussetzte, welche durch ein kleines Gebläse hervorgebracht

wurde, eine viertel Stunde und eine halbe Stunde hindurch, geben ebenfalls keinen Gewichtsverlust.

Andererseits habe ich auch die Unterniobsäure ähnlichen Untersuchungen unterworfen, um sicher feststellen zu können, dafs sie hinsichtlich mancher, namentlich hinsichtlich einiger reducirender Reagentien, wesentlich anders sich verhält als die Niobsäure.

Es wurden 2,974 Grm. Unterniobsäure (aus dem Unterniobchlorid erhalten) mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak behandelt. Durch längeres Schmelzen wurde ein vollkommen klarer Syrup erhalten, der auch während des Erkaltens klar blieb, aber dann sogleich zu einer undurchsichtigen milchweifsen Masse erstarrte, als er mit einem Spatel umgerührt wurde. Durch Wasser und durchs Erhitzen wurde die Säure abgeschieden. Sie wog 2,976 Grm.

Die Säure, welche aus dem Columbit durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten worden war, wurde einem ähnlichen Versuche unterworfen. 1,637 Grm. davon mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, gaben nach der Behandlung mit Wasser 1,635 Grm. der Säure.

Wird indessen die Unterniobsäure zu wiederholten Malen mit Salmiak gemengt, geglüht, so erleidet sie einen geringen Gewichtsverlust durch Bildung von etwas Unterniobchlorid, 2,840 Grm. der Unterniobsäure (aus dem Chlorid erhalten) zu wiederholten Malen mit Salmiak gemengt der Rothglühhitze unterwofen, gaben nach jedem erneuten Glühen einen Gewichtsverlust von wenigen Milligrammen. Nach sechs Glühungen zeigte sich endlich ein Gewichtsverlust von 0,038 Grm. oder von 1,34 Proc. Der Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt, aber gewifs würde durch erneutes Mengen mit Salmiak und durch Glühen des Gemenges noch ferner ein geringer Gewichtsverlust erhalten worden seyn; gewifs aber ein immer kleinerer, weil die Säure durch das oft wiederholte Glühen mit Salmiak eine immer gröfsere Dichtigkeit erlangt, welche sie unempfindlicher gegen die Einwirkung des Salmiaks macht.

In einem andern Versuche wurden 0,728 Grm. Unterniobsäure in einem Platintiegel der Weifsglühhitze vermittelst eines Gebläses ausgesetzt, während Wasserstoffgas hineingeführt wurde. Der Gewichtsverlust war 0,006 Grm. oder 0,82 Proc. Als die Operation zweimal auf dieselbe Weise wiederholt wurde, fand keine fernere Gewichtsveränderung statt. Aber der Tiegel war dadurch angegriffen worden, hatte auf der innern Seite eine rauhe Oberfläche bekommen, und war um 0,075 Grm. leichter geworden.

Wird indessen die Unterniobsäure nur einer Rothglühhitze ausgesetzt, so wird sie zwar auch grauschwarz, ohne dafs indessen eine wahrnehmbare Gewichtsverminderung dabei bemerkt werden kann. Zum Theil aber rührt die Schwärzung der Säure von den geringen Mengen von fremden Beimengungen des Wasserstoffgases her, wenn man dasselbe vermittelst käuflichen Zinks aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Denn als ich das Wasserstoffgas sorgfältig reinigte, und es zuerst durch eine Lösung von Quecksilberchlorid leitete, dann durch eine concentrirte Lösung von Kalihydrat, ferner durch concentrirte Schwefelsäure und durch eine lange Röhre von Chlorcalcium, sodann endlich über die Unterniobsäure, welche der Rothglühhitze eines Kohlenfeuers ausgesetzt war, so war die Veränderung in der Farbe eine bei weitem geringere.

Durch die, wenn auch nur im höchsten Grade unvollständige, Reduction der Niobsäure und der Unterniobsäure durch Wasserstoffgas und andere reducirende Gasarten unterscheiden sich beide Säuren wesentlich von der Tantalsäure. Man kann diefs benutzen, um mit leichter Mühe die Säuren schnell von einander zu unterscheiden. Bringt man eine kleine Menge der Säure in einen kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, aber so, dafs die Alkoholflamme den Tiegel von allen Seiten umgiebt, und über demselben noch hervorragt, und dafs die nicht ganz verbrannten Gase der Flamme den Tiegel ganz umgeben, die atmosphärische Luft aber nicht in denselben dringen kann, so wird die Säure auf

der Oberfläche grau, aber sogleich gelblich (und beim Erkalten weifs), wenn man ein kaltes Platinblech an den Rand des Tiegels legt, wodurch atmosphärische Luft hinzutreten und Oxydation bewirken kann. Die Unterniobsäure, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, thut diefs etwas weniger, als die aus dem Chlorid dargestellte, mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzene. Tantalsäure hingegen, sie mag aus dem Chlorid bereitet oder vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden seyn, zeigt diese Erscheinung nicht, oder in einem so aufserordentlich geringen Maafse, dafs man sie nur bei der gröfsten Aufmerksamkeit beobachten kann. — Zu diesen Versuchen mufs ein sehr kleiner Platintiegel mit gerad aufsteigenden Wänden angewandt werden, und man kann den Erfolg nicht wahrnehmen, wenn er etwas breit ist, so dafs die Alkoholflamme ihn nicht von allen Seiten umgeben kann. Man kann die Erscheinung auch nicht gut beobachten, wenn man den Versuch über den gewöhnlichen Gaslampen macht, in denen das Gas mit atmosphärischer Luft gemengt ist.

Ich habe noch mehrere reducirende Substanzen angewandt, um die Niobsäure in Unterniobsäure zu verwandeln, aber ohne Erfolg. In einer Kugelröhre wurde Niobsäure in einem Strome von Schweflichtsäuregas bis zur Rothglühhitze erhitzt, und die entweichenden Gase in eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte verdünnte Auflösung von Chlorbaryum geleitet. Dieselbe blieb anfangs vollständig klar. Nachdem aber die Niobsäure bis zur Rothglühhitze erhitzt worden, zeigten sich nach einiger Zeit in der Röhre zwischen der Niobsäure und der Chlorbaryumlösung ölige Tropfen, und als diese durch die Erhitzung weiter getrieben worden, trübte sich die Chlorbaryumlösung sehr stark. Diese Tropfen rauchten stark an der Luft, und bestanden aus rauchender Schwefelsäure. Die Niobsäure war aber in ihrem äufseren Ansehen während des Glühens und nach dem Erkalten unverändert geblieben. Nach dem Erkalten wurde das Schweflichtsäuregas

durch trockne atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben; das Gewicht der Niobsäure war ganz unverändert geblieben.

Bei Wiederholung des Versuchs traten ganz dieselben Erscheinungen ein. Ich bemerkte aber, wie beim ersten Versuch, dafs die Tropfen sich nur anfangs bildeten, und beim fortgesetzten Glühen und Darüberleiten des Gases sich nicht mehr zeigten. Die Bildung der Schwefelsäure beruhte wohl unstreitig darauf, dafs im Apparate anfangs noch etwas atmosphärische Luft enthalten war, deren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur durch Vermittlung der pulverförmigen feuerbeständigen Niobsäure sich mit schwefelichter Säure zu Schwefelsäure verband. Nie zeigte sich bei der Niobsäure, wenn sie nachher mit etwas kohlensaurem Ammoniak geglüht worden, eine Gewichtsveränderung.

Eben so wie die Versuche, die Niobsäure durch reducirende Mittel in Unterniobsäure zu verwandeln, theils gänzlich fehlschlugen, oder nur sehr unvollkommen gelangen, waren die, die Unterniobsäure durch oxydirende Mittel in Niobsäure zu verwandeln, ohne Erfolg. Die Unterniobsäure wurde zu wiederholten Malen mit chlorsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgewaschen, und der unlösliche Rückstand, der aus unveränderter Säure mit etwas Kali bestand, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Es wurde die angewandte Menge der Unterniobsäure wieder erhalten, und gewöhnlich etwas weniger, weil durch die heftige Sauerstoffentwicklung des Gemenges wohl etwas davon fortgerissen worden.

Es wurden 2,830 Grm. Unterniobsäure mit 10 Grm. chlorsaurem Kali und eben so vielem kohlensaurem Natron gemengt, und das Gemenge im Platintiegel geschmolzen. Anfangs geschah das Schmelzen bei gelinder, dann bei starker Rothglühhitze, endlich wurde die Hitze durch ein Gebläfs verstärkt. Die Masse wurde dabei sehr flüssig, aber bildete keine klare Auflösung, sondern man sah deutlich das unterniobsaure Natron in den alkalischen Chlormetallen

schwimmen. Nach dem Schmelzen wurde noch einige Male chlorsaures Kali hinzugefügt, aber nur so lange erhitzt, dafs noch ein grofser Theil vom chlorsauren Kali unzersetzt blieb. Die Masse wurde mit vielem Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis zum Kochen erhitzt, das Unlösliche filtrirt und vollständig mit kochendem Wasser ausgewaschen; es wog 3,113 Grm. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wurden aus der geschmolzenen Masse 2,827 Grm. Unterniobsäure erhalten, also sehr nahe die angewandte Menge.

Auch auf nassem Wege mifslang die Oxydation der Unterniobsäure zu Niobsäure vollkommen. 8,033 Grm. der Unterniobsäure wurden mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, chlorsaures Kali hinzugefügt, das Ganze in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und länger als 24 Stunden auf einem Sandbade digerirt. Das Ganze wurde in einer Porcellanschaale beinahe bis zur Trocknifs abgedampft, unter stetem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, der Rückstand mit heifsem Wasser behandelt. Das Ungelöste wog 9,714 Grm. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wurden 7,964 Grm. Unterniobsäure erhalten, also 0,87 Proc. weniger als angewandt worden war.

Durchs Schmelzen der Unterniobsäure mit salpetersaurem Kali konnte dieselbe ebenfalls nicht in Niobsäure verwandelt werden; auch nicht wenn über unterniobsaures Natron ein Strom von Sauerstoffgas bei Rothglühhitze geleitet wurde.

Der einzige Weg daher, die Unterniobsäure in Niobsäure und letztere wiederum in Unterniobsäure zu verwandeln, bleibt also der, die Säuren mit Kohle zu mengen und das Gemenge mit Chlorgas zu behandeln. Dann hat man es in seiner Gewalt, wie ich dieſs früher ausführlich erörtert habe [1]), Niobchlorid oder Unterniobchlorid darzustellen, und durch Zersetzung vermittelst Wassers die den beiden Chloriden entsprechenden Säuren zu erhalten.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 456.

Durch reducirende Mittel wird im Ganzen die Unterniobsäure schneller, wenn auch gewöhnlich nur theilweise, reducirt als Niobsäure.

Erhitzt man unterniobsaures Natron mit *Cyankalium*, so erhält man eine schwarze ungeschmolzene Masse, die nach der Behandlung mit Wasser und nach dem Auswaschen einen schwarzen Rückstand ungelöst läfst. Es unterscheidet sich hierdurch das unterniobsaure Alkali wesentlich von dem niobsauren (S. 472). Aber der ausgewaschene Rückstand giebt mit Kalihydrat zusammengeschmolzen kein Ammoniak. Es hatte sich also nicht Stickstoff- oder Cyanniob gebildet.

Wird die Lösung eines unterniobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit beiden versetzt, und legt man dann *metallisches Zink* hinein, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen, wie bei Anwendung von niobsaurem Alkali [1]). Aber immer erfolgt unter sonst gleichen Umständen die blaue Farbe bei der Unterniobsäure weit früher, als bei der Niobsäure. Es wurden gleiche Mengen von reinstem krystallisirten niobsaurem und von unterniobsaurem Natron (0,200 Grm.) mit gleichen Theilen Wasser übergossen, erwärmt, und aufgelöst (letzteres Salz ist weit auflöslicher als ersteres). Zu beiden ganz erkalteten Lösungen wurden dieselben Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, wodurch in beiden eine ganz ähnliche Trübung entstand, und in beide Zinkstangen von gleicher Länge und gleichem Gewichte gelegt. Nach einer viertel Stunde fing in der Lösung des unterniobsauren Natrons die Wasserstoffgasentwicklung an, und es schied sich ein bräunliches Pulver ab, aber erst nach dreiviertel Stunden traten dieselben Erscheinungen bei der Lösung des niobsauren Natrons ein.

Im Allgemeinen erhält man leichter und reiner eine blaue Farbe vermittelst Zinks durch die Unterniobsäure als durch die Niobsäure. Ist erstere blau geworden, und hat sich durch längere Einwirkung des Zinks in einer mit Chlor-

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 416.

wasserstoffsäure versetzten Lösung des unterniobsauren Natrons ein brauner Niederschlag und eine braune Flüssigkeit gebildet, so kann man die braune Lösung abfiltriren; sie wird aber leicht farblos. Durch Ammoniak erhält man einen braunen Niederschlag.

Auch bei der Unterniobsäure erhält man die reinste blaue Farbe und dieselbe am schönsten, wenn man die möglichst concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Zink hinzufügt. Durch verdünnte Schwefelsäure allein wird die blaue Farbe später hervorgerufen, als wie durch Chlorwasserstoffsäure, aber sie ist reiner blau.

Wenn man unterniobsaures Natron durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Ammoniak auflöst, in den erhaltenen Syrup metallisches Zink legt, und erhitzt, so findet zwar eine Wasserstoffentwickelung statt, aber die blaue Farbe zeigt sich nicht. Erhitzt man zu lange, so entweicht endlich Schwefel mit Wasserdämpfen. Wurde dann zu dem Syrup noch Schwefelsäure hinzugefügt, so konnte auch dadurch die blaue Farbe nicht hervorgerufen werden, aber sehr bald erschien sie durchs Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure.

Ich habe in der syrupartigen Lösung des unterniobsauren Natrons in saurem schwefelsaurem Ammoniak auch durch einen Zusatz von Wasser nach Hinzufügung von metallischem Zink keine blaue Farbe erhalten können, wohl aber sogleich durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Aehnlich wie das Zink verhält sich das metallische *Zinn* gegen Unterniobsäure. Wird das Hydrat dieser Säure, sowohl das, welches unmittelbar aus den Columbiten durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhalten, als auch das, welches durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel gereinigt, und darauf mit saurem schwefelsaurem Kali geschmelzt worden war, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und wird dann metallisches Zinn hinzugefügt, so erhält man nach einiger Zeit, wenn man von Zeit zu Zeit erwärmt, eine grün blaue Lösung,

die auch nach dem Filtriren diese Farbe behält, und durch Verdünnung mit etwas Wasser schön blau wird. Die Erzeugung dieser blauen Lösung ist indessen von Umständen abhängig, die man nicht immer hervorzubringen im Stande ist. Denn oft färbt sich das Hydrat der Unterniobsäure, oder das niobsaure Natron durchs Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn blau, ohne eine blaue Lösung zu geben, und oft erhält man eine schmutzig grüne Lösung, die durchs Verdünnen mit Wasser nicht blau wird. Eine besonders schön gefärbte Lösung erhält man, wenn die Unterniobsäure Spuren von Wolframsäure und von Uranoxyd enthält.

Die verschiedenen Unterniobsäuren, sie mögen aus den Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika, oder aus dem Samarskit bereitet worden seyn, verhalten sich in dieser Hinsicht nach meinen Versuchen vollkommen gleich, und es ist nicht möglich irgend einen Unterschied zwischen ihnen aufzufinden. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil v. Kobell eine blaue Lösung durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn nur bei der Säure des Euxenits, des Aeschynits, des Samarskits, und des sogenannten Tantalits von Tamela hervorgebracht hat, während die Säuren aus dem Columbit von Baiern und des Tantalits von Kimito durch diese Behandlung nur blau gefärbt werden, ohne eine blaue Lösung hervorzubringen. v. Kobell hält wegen dieser einzigen Reaction die Säure in den zuerst genannten Mineralien für eine eigenthümliche, und nennt sie *Diansäure*, und das Radical derselben *Dian*, so wie das Mineral, aus welchem er zuerst diese Säure ausschied, den Tantalit (Columbit) von Tamela in Finnland, *Dianit* [1]).

1) Ich erlaube mir hierbei zu bemerken, dafs N. Nordenskiöld schon vor längerer Zeit in Finnland Columbit gefunden hat, der von A. Nordenskiöld analysirt worden ist (*Beskrifning öfver de in Finland funna Mineralier*, S. 39). Er hat ganz die Zusammensetzung eines Columbits von Bodenmais, der etwas zersetzt ist, und besteht nach der Untersuchung aus Niobsäure (Unterniobsäure) verbunden mit Eisenoxydul und Manganoxydul, so wie mit Spuren von Wolframsäure und Zinnoxyd. Sein specifisches Gewicht ist wie das anderer Columbite und

Ich habe, um diesen Gegenstand aufzuklären, eine grofse Menge von Versuchen angestellt. Ich besafs eine bedeutende Menge von Samarskit; aus diesem wurde die Unterniobsäure dargestellt, und sorgfältig von allem Uranoxyd befreit. Nach v. Kobell ist die Säure des Samarskits Diansäure und nicht Unterniobsäure. Aber alle vergleichende Versuche, welche mit grofser Sorgsamkeit angestellt wurden, konnten keinen Unterschied zwischen den Säuren des Columbits von Bodenmais und des Samarskits nachweisen. Es wurden immer gleiche Mengen von beiden Säuren der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und von Zinn zu gleicher Zeit ausgesetzt. Nicht immer konnte bei beiden die blaue Lösung erhalten werden, sondern oft nur eine blaue Färbung der Unterniobsäure und eine filtrirte farblose Lösung, bisweilen auch eine schmutzig grüne Lösung. Es hängt diefs von der Concentration der Chlorwasserstoffsäure, von dem metallischen Zinn und von der Art der Erhitzung ab. Aber wenn mit denselben Reagentien durch die eine Art der Unterniobsäure ein Resultat erhalten wurde, so war diefs dem durch die andere Art der Säure zu gleicher Zeit gewonnenen vollkommen gleich. Gewöhnlich wandte ich die krystallisirten Natronsalze der beiden Säuren an, oft aber auch befolgte ich streng die Vorschrift, welche v. Kobell zur Dar-

wechselt von 5,4 bis 6,7. Je weniger er durch den Einfluſs der Atmosphäre zersetzt ist, desto geringer wird, wie bei den Tantaliten, seine Dichtigkeit seyn. Durch dieses niedrige specifische Gewicht unterscheidet sich dieser Columbit von den Tantaliten von Kimito und Tamela, deren Dichtigkeit nie unter 7 geht, und gerade der Tantalit von Tamela hat eine gröfsere Dichtigkeit als der von Kimito. Es findet sich der Columbit in Finnland nach Nordenskiöld nur an einer einzigen Stelle, und zwar zu Björkskar im Kirchspiel Pojo, in einem Albitgranit. Wahrscheinlich ist der Dianit dasselbe Mineral wie dieser Columbit, obgleich v. Kobell Tamela als den Fundort des Dianits angiebt. Es ist indessen auch möglich, dafs zu Tamela neben den Tantaliten auch Columbite vorkommen; Nordenskiöld erwähnt ihrer indessen nicht. Der Dianit hat nach v. Kobell das specifische Gewicht 5,5, während die Tantalite von Tamela eine Dichtigkeit haben, die nach Nordenskiöld zwischen 7,311 bis 7,943 schwanken kann.

Auch durch starke Weifsglühhitze erleidet die Unterniobsäure keine Gewichtsveränderung, wenn nicht während des Glühens reducirende Gasarten mit derselben in Berührung kommen. Die Säure, welche dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, wurde oft vor und nach dem Versuch gewogen, und keine Gewichtsveränderung bemerkt. Auch wenn die Unterniobsäure der Weifsglühhitze, welche durch ein Gebläse hervorgebracht wurde, ausgesetzt wird, so bleibt sie an Gewicht unverändert, und nur bisweilen nimmt sie um wenige Milligramme an Gewicht ab, wenn reducirende Stoffe einwirken können.

Sowohl die Unterniobsäure, als auch die Niobsäure werden grauschwarz, wenn sie bei Rothglühhitze der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt werden; aber erstere stärker als letztere. Aber beide erleiden dabei selbst durch die höchsten Temperaturen nur einen sehr unbedeutenden Gewichtsverlust. Ich habe die Niobsäure oft der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt, und die Versuche mannichfaltig verändert, aber immer ohne besonderen Erfolg.

2,672 Grm. der Niobsäure wurden in einer Kugelröhre bei nicht sehr bedeutender Rothglühhitze in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht. Bei der ersten Einwirkung zeigte sich eine sehr geringe Menge von Wasser, die vielleicht in der Säure schon enthalten war, und während des Eintragens in die Glasröhre aufgenommen seyn konnte. Während eines halbstündigen Glühens bildete sich kein sichtliches Wasser mehr; die Säure hatte sich aber dunkelgrau gefärbt, und 0,008 Grm. oder 0,31 Proc. am Gewicht verloren. Eine kleine gewogene Chlorcalciumröhre hatte um 0,030 Grm. zugenommen, was einem gröfseren Sauerstoffgehalte entspricht; indessen hatte das Chlorcalcium auch das Wasser aufgenommen, was beim Eintragen in die Glasröhre absorbirt worden war. Das Glühen im Wasserstoffgasstrome wurde wiederholt; es zeigte sich anfangs wiederum eine Spur von Wasser, später aber nicht, und das Gewicht der Säure war unverändert geblieben.

Der Versuch wurde auf die Weise wiederholt, dafs

1,287 Grm. Niobsäure in einem Platintiegel vermittelst des Gebläses bis zur Weifsglühhitze erhitzt wurden, während in den Tiegel ein Strom von Wasserstoffgas geleitet wurde. Nach dem Glühen während einer Viertelstunde hatte die Substanz um 0,014 Grm. oder um 1,05 Procent abgenommen. Dieselbe war bläulich schwarz geworden. Der Tiegel wurde darauf noch drei Mal, jedes Mal eine Viertelstunde hindurch, der Weifsglühhitze und der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt, ohne dafs er dabei einen neuen Gewichtsverlust erlitt. Nun endlich wurde die Substanz im Tiegel, mit oxalsaurem Ammoniak gemengt, der Weifsglühhitze und dem Wasserstoffgase während einer Viertelstunde ausgesetzt, aber auch dadurch veränderte sich ihr Gewicht nicht. Es entwickelte sich bei dieser Operation ein starker Geruch nach Cyan.

Als die Substanz aus dem Tiegel geschüttet wurde, fand man, dafs derselbe sehr rauh, und sehr stark angegriffen war. Er hatte um 0,270 Grm. an Gewicht abgenommen, und dieses Platin hatte sich mit der Niobsäure gemengt.

Es scheint, dafs bei der Einwirkung des Wasserstoffgases in der Rothglühhitze und in der Weifsglühhitze sich bei der Niobsäure die äufserste Oberfläche in Niob verwandelt, dafs aber dasselbe die übrige Säure so vollkommen gegen die fernere Einwirkung des Wasserstoffgases schützt, dafs dann keine fernere Reduction mehr stattfindet.

Ganz ähnlich wie die Niobsäure verhält sich die Unterniobsäure gegen Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur; nur wird dieselbe mehr noch geschwärzt, als die Niobsäure. 1,581 Grm. der Unterniobsäure wurden in einem Porcellanschiff, in einem Porcellanrohre, der Weifsglühhitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt. Sie hatte sich dadurch grau gefärbt und 0,024 Grm. oder 1,52 Proc. an Gewicht verloren. Eine angebrachte gewogene Chlorcalciumröhre hatte mehr an Gewicht zugenommen, als diesem Gewichtsverluste entsprach.

In einem andern Versuche wurden 0,728 Grm. Unterniobsäure in einem Platintiegel der Weifsglühhitze vermittelst eines Gebläses ausgesetzt, während Wasserstoffgas hineingeführt wurde. Der Gewichtsverlust war 0,006 Grm. oder 0,82 Proc. Als die Operation zweimal auf dieselbe Weise wiederholt wurde, fand keine fernere Gewichtsveränderung statt. Aber der Tiegel war dadurch angegriffen worden, hatte auf der innern Seite eine rauhe Oberfläche bekommen, und war um 0,075 Grm. leichter geworden.

Wird indessen die Unterniobsäure nur einer Rothglühhitze ausgesetzt, so wird sie zwar auch grauschwarz, ohne dafs indessen eine wahrnehmbare Gewichtsverminderung dabei bemerkt werden kann. Zum Theil aber rührt die Schwärzung der Säure von den geringen Mengen von fremden Beimengungen des Wasserstoffgases her, wenn man dasselbe vermittelst käuflichen Zinks aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Denn als ich das Wasserstoffgas sorgfältig reinigte, und es zuerst durch eine Lösung von Quecksilberchlorid leitete, dann durch eine concentrirte Lösung von Kalihydrat, ferner durch concentrirte Schwefelsäure und durch eine lange Röhre von Chlorcalcium, sodann endlich über die Unterniobsäure, welche der Rothglühhitze eines Kohlenfeuers ausgesetzt war, so war die Veränderung in der Farbe eine bei weitem geringere.

Durch die, wenn auch nur in höchsten Grade unvollständige, Reduction der Niobsäure und der Unterniobsäure durch Wasserstoffgas und andere reducirende Gasarten unterscheiden sich beide Säuren wesentlich von der Tantalsäure. Man kann dieſs benutzen, um mit leichter Mühe die Säuren schnell von einander zu unterscheiden. Bringt man eine kleine Menge der Säure in einen kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, aber so, dafs die Alkoholflamme den Tiegel von allen Seiten umgiebt, und über demselben noch hervorragt, und dafs die nicht ganz verbrannten Gase der Flamme den Tiegel ganz umgeben, die atmosphärische Luft aber nicht in denselben dringen kann, so wird die Säure auf

der Oberfläche grau, aber sogleich gelblich (und beim Erkalten weifs), wenn man ein kaltes Platinblech an den Rand des Tiegels legt, wodurch atmosphärische Luft hinzutreten und Oxydation bewirken kann. Die Unterniobsäure, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, thut diefs etwas weniger, als die aus dem Chlorid dargestellte, mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzene. Tantalsäure hingegen, sie mag aus dem Chlorid bereitet oder vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden seyn, zeigt diese Erscheinung nicht, oder in einem so aufserordentlich geringen Maafse, dafs man sie nur bei der gröfsten Aufmerksamkeit beobachten kann. — Zu diesen Versuchen mufs ein sehr kleiner Platintiegel mit gerad aufsteigenden Wänden angewandt werden, und man kann den Erfolg nicht wahrnehmen, wenn er etwas breit ist, so dafs die Alkoholflamme ihn nicht von allen Seiten umgeben kann. Man kann die Erscheinung auch nicht gut beobachten, wenn man den Versuch über den gewöhnlichen Gaslampen macht, in denen das Gas mit atmosphärischer Luft gemengt ist.

Ich habe noch mehrere reducirende Substanzen angewandt, um die Niobsäure in Unterniobsäure zu verwandeln, aber ohne Erfolg. In einer Kugelröhre wurde Niobsäure in einem Strome von Schwefelichtsäuregas bis zur Rothglühhitze erhitzt, und die entweichenden Gase in eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte verdünnte Auflösung von Chlorbaryum geleitet. Dieselbe blieb anfangs vollständig klar. Nachdem aber die Niobsäure bis zur Rothglühhitze erhitzt worden, zeigten sich nach einiger Zeit in der Röhre zwischen der Niobsäure und der Chlorbaryumlösung ölige Tropfen, und als diese durch die Erhitzung weiter getrieben worden, trübte sich die Chlorbaryumlösung sehr stark. Diese Tropfen rauchten stark an der Luft, und bestanden aus rauchender Schwefelsäure. Die Niobsäure war aber in ihrem äufseren Ansehen während des Glühens und nach dem Erkalten unverändert geblieben. Nach dem Erkalten wurde das Schwefelichtsäuregas

durch trockne atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben; das Gewicht der Niobsäure war ganz unverändert geblieben.

Bei Wiederholung des Versuchs traten ganz dieselben Erscheinungen ein. Ich bemerkte aber, wie beim ersten Versuch, dafs die Tropfen sich nur anfangs bildeten, und beim fortgesetzten Glühen und Darüberleiten des Gases sich nicht mehr zeigten. Die Bildung der Schwefelsäure beruhte wohl unstreitig darauf, dafs im Apparate anfangs noch etwas atmosphärische Luft enthalten war, deren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur durch Vermittlung der pulverförmigen feuerbeständigen Niobsäure sich mit schwefelichter Säure zu Schwefelsäure verband. Nie zeigte sich bei der Niobsäure, wenn sie nachher mit etwas kohlensaurem Ammoniak geglüht worden, eine Gewichtsveränderung.

Eben so wie die Versuche, die Niobsäure durch reducirende Mittel in Unterniobsäure zu verwandeln, theils gänzlich fehlschlugen, oder nur sehr unvollkommen gelangen, waren die, die Unterniobsäure durch oxydirende Mittel in Niobsäure zu verwandeln, ohne Erfolg. Die Unterniobsäure wurde zu wiederholten Malen mit chlorsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgewaschen, und der unlösliche Rückstand, der aus unveränderter Säure mit etwas Kali bestand, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Es wurde die angewandte Menge der Unterniobsäure wieder erhalten, und gewöhnlich etwas weniger, weil durch die heftige Sauerstoffentwicklung des Gemenges wohl etwas davon fortgerissen worden.

Es wurden 2,830 Grm. Unterniobsäure mit 10 Grm. chlorsaurem Kali und eben so vielem kohlensaurem Natron gemengt, und das Gemenge im Platintiegel geschmolzen. Anfangs geschah das Schmelzen bei gelinder, dann bei starker Rothglühhitze, endlich wurde die Hitze durch ein Gebläfs verstärkt. Die Masse wurde dabei sehr flüssig, aber bildete keine klare Auflösung, sondern man sah deutlich das unterniobsaure Natron in den alkalischen Chlormetallen

schwimmen. Nach dem Schmelzen wurde noch einige Male chlorsaures Kali hinzugefügt, aber nur so lange erhitzt, dafs noch ein grofser Theil vom chlorsauren Kali unzersetzt blieb. Die Masse wurde mit vielem Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis zum Kochen erhitzt, das Unlösliche filtrirt und vollständig mit kochendem Wasser ausgewaschen; es wog 3,113 Grm. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wurden aus der geschmolzenen Masse 2,827 Grm. Unterniobsäure erhalten, also sehr nahe die angewandte Menge.

Auch auf nassem Wege mifslang die Oxydation der Unterniobsäure zu Niobsäure vollkommen. 8,033 Grm. der Unterniobsäure wurden mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, chlorsaures Kali hinzugefügt, das Ganze in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und länger als 24 Stunden auf einem Sandbade digerirt. Das Ganze wurde in einer Porcellanschaale beinahe bis zur Trocknifs abgedampft, unter stetem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, der Rückstand mit heifsem Wasser behandelt. Das Ungelöste wog 9,714 Grm. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wurden 7,964 Grm. Unterniobsäure erhalten, also 0,87 Proc. weniger als angewandt worden war.

Durchs Schmelzen der Unterniobsäure mit salpetersaurem Kali konnte dieselbe ebenfalls nicht in Niobsäure verwandelt werden; auch nicht wenn über unterniobsaures Natron ein Strom von Sauerstoffgas bei Rothglühhitze geleitet wurde.

Der einzige Weg daher, die Unterniobsäure in Niobsäure und letztere wiederum in Unterniobsäure zu verwandeln, bleibt also der, die Säuren mit Kohle zu mengen und das Gemenge mit Chlorgas zu behandeln. Dann hat man es in seiner Gewalt, wie ich diefs früher ausführlich erörtert habe [1]), Niobchlorid oder Unterniobchlorid darzustellen, und durch Zersetzung vermittelst Wassers die den beiden Chloriden entsprechenden Säuren zu erhalten.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 456.

Durch reducirende Mittel wird im Ganzen die Unterniobsäure schneller, wenn auch gewöhnlich nur theilweise, reducirt als Niobsäure.

Erhitzt man unterniobsaures Natron mit *Cyankalium*, so erhält man eine schwarze ungeschmolzene Masse, die nach der Behandlung mit Wasser und nach dem Auswaschen einen schwarzen Rückstand ungelöst läfst. Es unterscheidet sich hierdurch das unterniobsaure Alkali wesentlich von dem niobsauren (S. 472). Aber der ausgewaschene Rückstand giebt mit Kalihydrat zusammengeschmolzen kein Ammoniak. Es hatte sich also nicht Stickstoff- oder Cyanniob gebildet.

Wird die Lösung eines unterniobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit beiden versetzt, und legt man dann *metallisches Zink* hinein, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen, wie bei Anwendung von niobsaurem Alkali [1]). Aber immer erfolgt unter sonst gleichen Umständen die blaue Farbe bei der Unterniobsäure weit früher, als bei der Niobsäure. Es wurden gleiche Mengen von reinstem krystallisirten niobsaurem und von unterniobsaurem Natron (0,200 Grm.) mit gleichen Theilen Wasser übergossen, erwärmt, und aufgelöst (letzteres Salz ist weit auflöslicher als ersteres). Zu beiden ganz erkalteten Lösungen wurden dieselben Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, wodurch in beiden eine ganz ähnliche Trübung entstand, und in beide Zinkstangen von gleicher Länge und gleichem Gewichte gelegt. Nach einer viertel Stunde fing in der Lösung des unterniobsauren Natrons die Wasserstoffgasentwicklung an, und es schied sich ein bräunliches Pulver ab, aber erst nach dreiviertel Stunden traten dieselben Erscheinungen bei der Lösung des niobsauren Natrons ein.

Im Allgemeinen erhält man leichter und reiner eine blaue Farbe vermittelst Zinks durch die Unterniobsäure als durch die Niobsäure. Ist erstere blau geworden, und hat sich durch längere Einwirkung des Zinks in einer mit Chlor-

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 416.

wasserstoffsäure versetzten Lösung des unterniobsauren Natrons ein brauner Niederschlag und eine braune Flüssigkeit gebildet, so kann man die braune Lösung abfiltriren; sie wird aber leicht farblos. Durch Ammoniak erhält man einen braunen Niederschlag.

Auch bei der Unterniobsäure erhält man die reinste blaue Farbe und dieselbe am schönsten, wenn man die möglichst concentrirte Lösung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Zink hinzufügt. Durch verdünnte Schwefelsäure allein wird die blaue Farbe später hervorgerufen, als wie durch Chlorwasserstoffsäure, aber sie ist reiner blau.

Wenn man unterniobsaures Natron durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Ammoniak auflöst, in den erhaltenen Syrup metallisches Zink legt, und erhitzt, so findet zwar eine Wasserstoffentwickelung statt, aber die blaue Farbe zeigt sich nicht. Erhitzt man zu lange, so entweicht endlich Schwefel mit Wasserdämpfen. Wurde dann zu dem Syrup noch Schwefelsäure hinzugefügt, so konnte auch dadurch die blaue Farbe nicht hervorgerufen werden, aber sehr bald erschien sie durchs Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure.

Ich habe in der syrupartigen Lösung des unterniobsauren Natrons in saurem schwefelsaurem Ammoniak auch durch einen Zusatz von Wasser nach Hinzufügung von metallischem Zink keine blaue Farbe erhalten können, wohl aber sogleich durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Aehnlich wie das Zink verhält sich das metallische *Zinn* gegen Unterniobsäure. Wird das Hydrat dieser Säure, sowohl das, welches unmittelbar aus den Columbiten durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhalten, als auch das, welches durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel gereinigt, und darauf mit saurem schwefelsaurem Kali geschmelzt worden war, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und wird dann metallisches Zinn hinzugefügt, so erhält man nach einiger Zeit, wenn man von Zeit zu Zeit erwärmt, eine grün blaue Lösung,

die auch nach dem Filtriren diese Farbe behält, und durch Verdünnung mit etwas Wasser schön blau wird. Die Erzeugung dieser blauen Lösung ist indessen von Umständen abhängig, die man nicht immer hervorzubringen im Stande ist. Denn oft färbt sich das Hydrat der Unterniobsäure, oder das niobsaure Natron durchs Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn blau, ohne eine blaue Lösung zu geben, und oft erhält man eine schmutzig grüne Lösung, die durchs Verdünnen mit Wasser nicht blau wird. Eine besonders schön gefärbte Lösung erhält man, wenn die Unterniobsäure Spuren von Wolframsäure und von Uranoxyd enthält.

Die verschiedenen Unterniobsäuren, sie mögen aus den Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika, oder aus dem Samarskit bereitet worden seyn, verhalten sich in dieser Hinsicht nach meinen Versuchen vollkommen gleich, und es ist nicht möglich irgend einen Unterschied zwischen ihnen aufzufinden. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil v. Kobell eine blaue Lösung durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn nur bei der Säure des Euxenits, des Aeschynits, des Samarskits, und des sogenannten Tantalits von Tamela hervorgebracht hat, während die Säuren aus dem Columbit von Baiern und des Tantalits von Kimito durch diese Behandlung nur blau gefärbt werden, ohne eine blaue Lösung hervorzubringen. v. Kobell hält wegen dieser einzigen Reaction die Säure in den zuerst genannten Mineralien für eine eigenthümliche, und nennt sie *Diansäure*, und das Radical derselben *Dian*, so wie das Mineral, aus welchem er zuerst diese Säure ausschied, den Tantalit (Columbit) von Tamela in Finnland, *Dianit* [1]).

1) Ich erlaube mir hierbei zu bemerken, dafs N. Nordenskiöld schon vor längerer Zeit in Finnland Columbit gefunden hat, der von A. Nordenskiöld analysirt worden ist (*Beskrifning öfver de in Finland funna Mineralier*, S. 39). Er hat ganz die Zusammensetzung eines Columbits von Bodenmais, der etwas zersetzt ist, und besteht nach der Untersuchung aus Niobsäure (Unterniobsäure) verbunden mit Eisenoxydul und Manganoxydul, so wie mit Spuren von Wolframsäure und Zinnoxyd. Sein specifisches Gewicht ist wie das anderer Columbite und

Ich habe, um diesen Gegenstand aufzuklären, eine grofse Menge von Versuchen angestellt. Ich besafs eine bedeutende Menge von Samarskit; aus diesem wurde die Unterniobsäure dargestellt, und sorgfältig von allem Uranoxyd befreit. Nach v. Kobell ist die Säure des Samarskits Diansäure und nicht Unterniobsäure. Aber alle vergleichende Versuche, welche mit grofser Sorgsamkeit angestellt wurden, konnten keinen Unterschied zwischen den Säuren des Columbits von Bodenmais und des Samarskits nachweisen. Es wurden immer gleiche Mengen von beiden Säuren der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und von Zinn zu gleicher Zeit ausgesetzt. Nicht immer konnte bei beiden die blaue Lösung erhalten werden, sondern oft nur eine blaue Färbung der Unterniobsäure und eine filtrirte farblose Lösung, bisweilen auch eine schmutzig grüne Lösung. Es hängt diefs von der Concentration der Chlorwasserstoffsäure, von dem metallischen Zinn und von der Art der Erhitzung ab. Aber wenn mit denselben Reagentien durch die eine Art der Unterniobsäure ein Resultat erhalten wurde, so war diefs dem durch die andere Art der Säure zu gleicher Zeit gewonnenen vollkommen gleich. Gewöhnlich wandte ich die krystallisirten Natronsalze der beiden Säuren an, oft aber auch befolgte ich streng die Vorschrift, welche v. Kobell zur Dar-

wechselt von 5,4 bis 6,7. Je weniger er durch den Einfluss der Atmosphäre zersetzt ist, desto geringer wird, wie bei den Tantaliten, seine Dichtigkeit seyn. Durch dieses niedrige specifische Gewicht unterscheidet sich dieser Columbit von den Tantaliten von Kimito und Tamela, deren Dichtigkeit nie unter 7 geht, und gerade der Tantalit von Tamela hat eine gröfsere Dichtigkeit als der von Kimito. Es findet sich der Columbit in Finnland nach Nordenskiöld nur an einer einzigen Stelle, und zwar zu Björkskar im Kirchspiel Pojo, in einem Albitgranit. Wahrscheinlich ist der Dianit dasselbe Mineral wie dieser Columbit, obgleich v. Kobell Tamela als den Fundort des Dianits angiebt. Es ist indessen auch möglich, dafs zu Tamela neben den Tantaliten auch Columbite vorkommen; Nordenskiöld erwähnt ihrer indessen nicht. Der Dianit hat nach v. Kobell das specifische Gewicht 5,5, während die Tantalite von Tamela eine Dichtigkeit haben, die nach Nordenskiöld zwischen 7,311 bis 7,943 schwanken kann.

stellung der blauen Lösung der Diansäure gegeben hat, nach welcher man die Säure mit Kalihydrat im Silbertiegel schmelzen, die filtrirte Lösung der geschmolzenen Masse darauf durch Chlorwasserstoffsäure etwas übersäuern, dann mit Ammoniak neutralisiren, die gefällte Säure mit etwas Ammoniak digeriren und dann auswaschen mufs.

Durch ein Metall, welches das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung nicht zersetzt, wie Kupfer, kann auch die Unterniobsäure nicht in die blaue Modification verwandelt werden.

Bei den vielen Untersuchungen, die ich mit den Verbindungen der Unterniobsäure angestellt habe, erhielt ich oft eine schön gefärbte Säure, ohne sicher angeben zu können, auf welche Weise sie entstanden war. Als ich einst unterniobsaures Natron, das Papierfasern vom Filtrum gemengt enthielt, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzte, war die Masse an den Rändern schön blau geworden. Ich fügte nun wenige Tropfen Alkohol hinzu und erhitzte wiederum, wodurch das Ganze zwar braun wurde, aber durch Zusetzen von etwas Wasser und vorsichtiges Abdampfen konnte eine ganz blaue Säure erhalten werden, die durch vieles Wasser so von der Schwefelsäure getrennt werden konnte, dafs endlich das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wurde. Auch nach dem Trocknen behielt die Säure ihre schöne blaue Farbe; bis zum Glühen an der Luft erhitzt, wurde sie gelblich und nach dem Erkalten weifs.

Ich habe später nicht wieder eine Säure von dieser schönen blauen Farbe erhalten können, sowohl wenn ich dasselbe Verfahren anwandte, als auch dasselbe mannichfaltig modificirte. Sehr oft zwar erhielt ich die Säure dann bläulich, oft bläulichbraun gefärbt, aber nie schön blau.

Ich hoffte, sicherer die blaue Modification der Unterniobsäure zu erhalten, wenn ich die Lösung des neutralen Natronsalzes dieser Säure der Einwirkung der Volta'schen Säule aussetzte. Ich wandte eine ziemlich starke Grove'sche Säule von sechs Elementen an. Die Lösung des neu-

tralen unterniobsauren Natrons, welche das Lackmuspapier bläut, wurde sowohl mit dem positiven als auch mit dem negativen Pole, welche beide aus dünnem Platinblech bestanden, in Berührung gebracht, und durch einen Thoncylinder, der in ein Becherglas gestellt wurde, konnte die Wirkung der beiden Pole auf die getrennten Flüssigkeiten untersucht werden. Der Thoncylinder und das Becherglas waren beide ungefähr bis zur Hälfte mit der Lösung des unterniobsauren Salzes angefüllt. Es schied sich in der Lösung des positiven Poles sogleich dicke breiartige Unterniobsäure aus, und die Lösung wurde sehr schwach sauer, durch Bildung eines sauren Salzes der Unterniobsäure. Die Flüssigkeit am negativen Pole wurde sehr stark alkalisch, und das Platinblech des Pols wurde blau und schwarz von reducirtem Niob. Die Menge desselben war indessen sehr gering, und der Versuch mufste unterbrochen werden, weil die Wanderung nach dem negativen Pole so stark war, wie ich sie bei der Zersetzung keines anderen Salzes vermittelst der Säule wahrgenommen hatte. Denn die am positiven Pole sich ausgeschiedene Säule wurde endlich fast ganz trocken und alle Flüssigkeit ging in das Gefäfs des negativen Pols. Die alkalische Flüssigkeit dieses Pols gab mit Chlorwasserstoffsäure und mit verdünnter Schwefelsäure dicke Niederschläge von weifser, und nicht wie ich erwartet hatte, von bräunlicher Farbe.

(Schlufs folgt.)

XIII. *Ueber die Theorie der nordöstlichen und südwestlichen Winde in der gemäfsigsten Zone; von C. Koppe, in Soest.*

Während in der Nähe des Aequators die emporgestiegene warme Luft in der Richtung nach den Polen hin oben abfliefst, kalte Luft aus höheren Breiten unten einströmt, sollen, wie man gewöhnlich annimmt, in gröfserem Abstande vom Aequator der Aequatorial- und der Polarstrom nicht über einander, sondern neben einander hergehen. Bei dieser Annahme ist jedoch die Kraft nicht aufzufinden, durch welche die Bewegung des neben dem Polarstrom hergehenden Aequatorialstroms unterhalten wird. Denn wenn dieser auch die ihm, als er noch über jenem herging, ertheilte Bewegung, nachdem er sich zur Erdoberfläche herabgesenkt hat, noch für eine Strecke fortsetzt, so läfst sich doch nicht annehmen, dafs er, blofs dem Trägheitsgesetze folgend, bei den mannichfaltigen Hindernissen, welche seiner weiteren Bewegung an der Erdoberfläche entgegenstehen, diese Bewegung längere Zeit beibehalten und in die vor ihm liegenden Luftmassen wie ein Mauerbrecher auf weite Strecken hin eindringen werde, zumal noch überdiefs die nämliche Ursache, welche den neben ihm hergehenden Polarstrom nach dem Aequator hintreibt, bei gleicher Entfernung beider Ströme vom Aequator auf gleiche Weise und mit gleicher Stärke auch den Aequatorialstrom, nachdem er sich bis zur Erdoberfläche herabgesenkt hat, so wie die in der Richtung seiner Bewegung vor ihm liegenden Luftmassen nach dem Aequator hinziehen und daher eine baldige Umkehr des zur Erdoberfläche herabgegangenen Aequatorialstroms bewirken mufs.

Die südwestlichen Winde pflegen in der nördlichen gemäfsigten Zone sich durch gröfseren Dampfgehalt auszuzeichnen und die Regenwolken zu bringen. Auch diefs ist schwieriger zu begreifen, wenn sie ihre Entstehung dem Aequatorialstrom verdanken, welcher, aus Höhen stammend,

in denen selbst am Aequator sich die Temperatur dem Eispunkte nähert, sich zur Erdoberfläche herabgelassen hat.

Bei den angegebenen Bedenken, welche der gewöhnlichen Erklärung der veränderlichen Winde in der gemäfsigten Zone entgegenstehen, versuchen wir dieselbe durch eine andere zu ersetzen.

Es sey *A* Fig. 17 Taf. III ein Punkt des (thermischen) Aequators, *P* der Pol (Kältepol), *AP* ein durch diese Punkte gehender verticaler Durchschnitt der Erdoberfläche. Dafs wir denselben als eine gerade Linie zeichnen, ist für das Auge angenehmer, für das Folgende aber unwesentlich, wenn wir uns nur die Richtung der Schwere überall senkrecht zur Linie *AP* vorstellen.

Da die Temperatur der Atmosphäre mit der Entfernung vom Aequator und der Annäherung an den Pol mehr und mehr abnimmt, so werden wir die Gränze der Atmosphäre *ap* nicht als eine der Erdoberfläche *AP* parallele, sondern als eine gerade oder krumme Linie, beides ist für das Folgende gleichgültig, zu zeichnen haben, welche sich von *a* nach *p* hin gegen die Erdoberfläche *AP* senkt.

Da in *a* die Atmosphäre ihre gröfste Höhe hat, so wird die Luft hier unausgesetzt in der Richtung nach den Polen hin abfliefsen, unten bei *A* aber aus höheren Breiten einströmen, eine Annahme, welche bekanntlich durch die Erscheinung der Passate bestätigt wird. Eben so dürfte nun aus ähnlichen Gründen oben bei *p* beständig Luft zu-, unten bei *P* wegströmen, worüber jedoch ausreichende Beobachtungen fehlen. Anders gestalten sich die Verhältnisse in Punkten an der Erdoberfläche *B* und *C*, welche um einen gröfseren Abstand von dem Aequator und dem Pole entfernt sind, indem hier oben bei *b* und *c* ebensowohl Luft zu- als abfliefst. Es bedarf zwar der Erwähnung nicht, dafs die nämliche Ursache auch eine Bewegung der Luft an der Erdoberfläche in der Richtung von *C* nach *B* hin, welche wir die *normale* nennen wollen, herbeiführen kann. Nehmen wir an, dafs diese Bewegung auf der ganzen Strecke von *P* nach *A* ununterbrochen stattfinde, so würde diefs voraussetzen, dafs der Luftdruck auf dieser Linie an der

Erdoberfläche unausgesetzt abnimmt, in *P* am gröfsten, in *A* am kleinsten ist. Wenn aber oben bei *c* beträchtlich mehr Luft ab- als zuströmt, eine Annahme, für welche wir zunächst nur den einen mechanischen Grund anführen wollen, dafs in *c* schon die Neigung der Gränze der Atmosphäre einen Abflufs nach *p* hin veranlafst, während die in *c* von *b* herzuströmende Luft ihre Bewegung über *c* hinaus mit der vollen Geschwindigkeit, mit welcher sie anlangt, fortsetzt oder doch fortzusetzen strebt, so kann es auch geschehen, dafs der Luftdruck an der Erdoberfläche bei *C* unter dem bei *B* stattfindenden Luftdruck herabgeht, und dafs in Folge hiervon eine Bewegung der Luft an der Erdoberfläche von *B* nach *C*, also in der Richtung vom Aequator nach dem Pole, welche wir die *abnorme* nennen wollen, eintritt.

Indem nach der obigen Darstellung in der Nähe von *A* und *P* die Bewegung der Luft allzeit in der *normalen* Richtung vom Pole nach dem Aequator hin erfolgt, so müssen, wenn der zuletzt besprochene Fall eintritt, zwischen *A* und *P* zwei Punkte des Ueberganges liegen, in denen die *normale* Bewegung in die abnorme sich umsetzt. In diesen Punkten, in denen offenbar Windstille herrschen mufs, und als welche wir die Punkte *B* und *C* annehmen wollen, wird die Windstille durch gerade entgegengesetzte Verhältnisse bedingt. In *B* ist der Luftdruck im Vergleich gegen die nördlicher und südlicher gelegenen Gegenden ein Maximum, in *C* ein Minimum, von *B* strömt die Luft nach entgegengesetzten Richtungen fort, in *C* aus entgegengesetzten Himmelsgegenden ein.

Indem aber durch den Abflufs in *B* und durch den Zuflufs in *C* sich dort der Luftdruck vermindert, hier vergröfsert, kann die *abnorme* Bewegung der Luft an der Erdoberfläche von *B* nach *C* hin keine andauernde seyn; sie mufs vielmehr nach einer gewissen Zeit wieder in die *normale* übergehn. Je länger aber diese anhält, je mehr ihre Geschwindigkeit wächst, und indem sie sich dem Trägheitsgesetze folgend noch fortsetzt, nachdem die dieselbe her-

beiführenden Bedingungen bereits überschritten sind, werden aufs Neue diejenigen Ursachen, welche die *abnorme* Bewegung hervorrufen, eintreten können.

Es würden hiernach die Strömungen der Luft an der Erdoberfläche zwischen *B* und *C* der schwingenden Bewegung eines Pendels zu vergleichen seyn. So wie das Pendel in dem Foucault'schen Versuche bei dem Hin- und Hergange nicht die nämliche Base durchläuft, in ähnlicher Art, wenn auch aus verschiedenen Gründen, wird die sich umsetzende Luftströmung ihren rückgängigen Lauf über andere Gegenden der Erdoberfläche, als beim Hingange nehmen können. Eben so werden auch die Uebergangspunkte, welche wir mit *B* und *C* bezeichnet haben, nicht beständig in die nämliche Entfernung vom Aequator oder Pole fallen, sondern bei der grofsen Mannichfaltigkeit und Veränderlichkeit der die Luftströmungen überhaupt bedingenden Ursachen eine vielfach wechselnde Lage haben.

Wenn nach den bis jetzt auf der nördlichen Erdhälfte angestellten Beobachtungen bis auf eine nicht sehr beträchtliche Differenz gleiche Luftmengen in der Richtung vom Aequator nach dem Pole und in der entgegengesetzten Richtung bewegt werden, so läfst die oben vorgetragene Ansicht noch die Frage offen, wodurch die in der Region der Passate an der Erdoberfläche unausgesetzt stattfindende Strömung der Luft in der Richtung nach dem Aequator hin, in unserer Figur, wie wir annehmen wollen, von *B* nach *A* unterhalten wird, und welchen Abfluſs die im obern Luftmeer nach dem Pole hin, in unserer Figur von *c* nach *p*, strömende Luft findet.

Wir erwiedern hierauf, dafs die in der Region der Calmen aufgestiegene warme Luft nicht blofs seitlich abfliefsen, sondern auch vermöge ihres durch Temperaturerniedrigung und Condensation der Dämpfe vergröfserten specifischen Gewichtes sich mehr und mehr senken mufs, wodurch aufser dem Abfluſs nach dem Pole hin zugleich eine mehr oder minder stark circulirende und bis an die Erdoberfläche herabgehende Bewegung der Luft in der Richtung *AabBA*

hervorgerufen wird. Es dürfte daher nicht blofs in der Region der Calmen eine aufwärts gerichtete Luftströmung stattfinden, sondern auch schon in gröfserem Abstande von derselben die Strömung des unteren Passates nicht ausschliefslich in horizontaler, sondern wenigstens theilweise in schief aufwärts gehender Richtung erfolgen. Aus umgekehrten, übrigens aber ganz analogen Gründen werden wir auch für die Polargegenden eine circulirende Strömung der Luft in der Richtung *PCcpP* annehmen dürfen, und die nämlichen Gründe werden uns nöthigen, auch für die weiter vom Pole und Aequator entfernten Gegenden die Annahme von dergleichen circulirenden Strömen zuzulassen.

Dafs aber die oben aufgestellte Theorie mit dem Drehungsgesetze des Windes in vollem Einklange steht, wird der besonderen Auseinandersetzung nicht bedürfen.

XIV. *Meteorsteinfall zu Wedde, Prov. Groningen, Holland, am 8. Juli 1852; mitgetheilt von Dr. Otto Buchner in Gieſsen.*

Dieses merkwürdige Ereignifs ist bis jetzt in Deutschland ganz unbekannt geblieben. Die Berichte darüber sind in holländischen Schriften vergraben (*Provinziale Groninger-Courant* 13. Juli 1852 und *Allgemeene Konst-en Letterbode*, wahrscheinlich Ende 1852); durch die Güte des Hrn. Vrolik in Amsterdam bin ich in den Stand gesetzt, aus dem Bericht in der letzteren Schrift das Wesentlichste im Auszug zu geben.

Am 8. Juli 1852 ungefähr um 9 Uhr Morgens hörte man an den meisten Orten in Friesland, Groningen und Drenthe, sowie an einigen Orten von Ostfriesland ein heftiges donnerartiges Getöse, worauf ein allmählich abneh-

mender rollender Lärm folgte. Dabei war der Himmel klar und wolkenlos. Dr. W. Gleuns, junior, in Groningen sammelte viele Notizen und Aussagen über das Ereignifs. So hatte Jemand vom Emsdeik bei Oterdum aus in S. W. einen feurigen Streifen am Himmel gesehen. Andere Beobachter zu Zandt und Loppersum hatten einige Lichterscheinung wie Wetterleuchten wahrgenommen. Zu Dalen in der Prov. Drenthe hatten verschiedene Personen eine Feuermasse in der Form eines abgestumpften Kegels nach der Erde zu fallen sehen. Zwei Arbeitsleute, die zu Nieuwolde auf dem Dache eines Hauses beschäftigt waren, sahen zwischen Wagenborgen und Woldendorp, also in östlicher Richtung, einen eiförmigen Körper sich durch die Atmosphäre bewegen, der einen hellen Streif zurückliefs. Der Feldhüter der Gemeinde *Wedde* war mit seinem Sohn auf dem Felde, als die Explosion stattfand. Letzterer sah auch eine Masse niederfallen, der Vater hielt diefs für Augentäuschung und es wurde nicht von ihnen nachgesucht. Erst am Vormittag des folgenden Tages kam der Bürgermeister von Wedde, der in Blijham wohnt, suchte mit dem Knaben an der bemerkten Stelle, und da fand sich dann auch der Stein.

Dieser ist aufsen schwarz oder schwärzlich grau, innen dunkelbraun und gefleckt; weiter laufen 4 gerade linienförmige Eindrücke über seine Oberfläche, die blau gefärbt sind. Er hat die Gestalt einer schiefen dreiseitigen Pyramide, deren Seiten ungleich und unregelmäfsig sind. Die Bruchflächen sind beinahe überall einigermafsen glatt (glasirt?). Beim Auffallen des Steines auf den Boden waren einige Stückchen davon abgesprungen. Seine Oberfläche ist sehr rein und haften keine Erdtheilchen daran, was beweist, dafs er nur ganz kurze Zeit im Boden gelegen haben kann. Die gröfste der vier Vertiefungen der Oberfläche hat einen Durchmesser von 6 Linien (*streep*) und eine Tiefe von etwa 5 Linien; die Höhe des Steins von der Grundfläche bis zu der einigermafsen abgerundeten Spitze beträgt 56 Linien. Die gröfsten Abstände bei der einigermafsen

dreieckigen Grundfläche betragen 34, 35 und 36 Linien, das ganze Gewicht nur 0,0556 Niederl. Pfund und das spec. Gewicht 2,06.

Der Stein wirkt etwas auf die Magnetnadel, aber nicht stark; er zeigt selbst Polarität.

An demselben Morgen soll der Blitz das Torfmoor zu Zuiderveen entzündet haben. Es wurde vermuthet, dafs auch da ein grofser Meteorit gefallen sey. Dafs die Nachforschungen Erfolg hatten, ist unwahrscheinlich; man hat wenigstens nichts darüber gehört.

Der Stein von Wedde ist jetzt im Museum zu Groningen. Hr. van Ankum wird eine chemische Analyse desselben veröffentlichen.

Hierbei noch einige kleine Notizen.

In der Provinz Friesland soll, einer brieflichen Mittheilung zufolge, durch einen Polizeiagenten ein runder Meteorit von der Gröfse eines Kiebitzeies gefunden worden seyn; sein spec. Gewicht ist 2,666. Doch ist noch einiger Zweifel in seine meteorische Natur zu setzen.

In Hrn. von Reichenbach's interessanten Mittheilungen in Bd. 107 und 111 dieser Annalen wird mehrfach das *Caryforteisen* erwähnt. Hr. v. Reichenbach hatte die Güte, mir auf meine Anfrage mitzutheilen, dafs Caryfort in Nordamerika sey und er ein grofses Stück davon besitze. In Shepard's Sammlung ist es nicht; auch Grey in Manchester kennt es nicht. Nirgends findet sich eine Notiz über dasselbe. Es wäre interessant, etwas Genaueres darüber zu erfahren. In der ausgezeichneten Reichenbach'schen Sammlung finden sich Meteoriten, über welche man nirgends sonst irgend eine Notiz findet (aufser Caryfort z. B. Tunga, Bruce etc.). Es wäre sehr dankenswerth, wenn Hr. v. Reichenbach darüber einige Mittheilungen zu machen hätte.

XV. *Meteorsteinfall zu New-Concord, Muskingum County, im Staat Ohio.*

Ueber diesen gewaltigen Meteorsteinfall, der sich am 1. Mai 1860 zutrug, theilte mir Hr. Haidinger in Wien, aus einem Briefe des Prof. Silliman, bereits im Sommer folgendes mit (*P*).

»Mehr als dreifsig Steine sind schon aufgefunden, der gröfste derselben wiegt 103 Pfund, mehrere wogen 50 Pfund und darunter. Glücklicherweise konnte der hochverdiente Meteoritenforscher J. Lawrence Smith, von Louisville, Kentucky, aus, ein Paar Tage nach dem Ereignisse auf dem Platze seyn, und es gelang ihm mehrere der schönsten Steine zu bergen. Prof. Shepard besitzt nun auch drei derselben, und unsere Sammlungen sind so der Betheilung gewifs. Der grofse Stein wurde erst drei Wochen nach dem Falle entdeckt. Er war am Fufse einer Eiche, deren Wurzel er zerschnitt, drei Fufs tief in die Erde eingedrungen. Er wird als nahezu fünfeckig, rings umrindet und sehr fest beschrieben. Die zerbrochenen Steine sind feldspathartig, grau, mit Kügelchen wie der Weston-Stein (vom 14. Dec. 1807). Eine chemische Analyse ist eingeleitet (und ist bei dieser Zeit schon gedruckt, Bemerk. von Verhandl. am 15. Juni). Das Ereignifs fand statt um 12 Uhr 46 Minuten am hellen Tage. Eine laute Explosion erregte in Marietta am Ohio, etwa 50 Meilen (engl.) allgemeines Aufsehen und erschütterte selbst die Häuser. Einige Herren, in der Meinung ein Dampfer auf dem Muskingum Flusse wäre explodirt, eilten dahin, fanden aber nach 18 zurückgelegten Meilen, dafs die Richtung des Schalles nach der Angabe der Bewohner, wieder vom Flusse hinwegwies. In Concord wurden drei Explosionen gehört, einige Personen zählten 23, so nahe aneinander liegend wie Pelotonfeuer. Zwischen den drei ersten Explosionen werden Zwischenräume von 10 und von 3 Sekunden angegeben. Im Augenblicke der

letzten Explosion sah man einen Schauer schwarzer Flecke, einer Flucht schwarzer Vögel verglichen, wie aus einer überhangenden Wolke mit wundervoller Geschwindigkeit gegen die Erde zu herabstürzen. Die Steine lagen auf einem Raum von 3 Meilen Breite und 16 Meilen Länge in der Richtung von N. O. nach S. W. Hr. Patterson, auf dessen Gut der grofse Stein gefunden wurde, kommt nun nach Connecticut. Es sind ihm schon 500 Dollar dafür geboten worden. Im Ganzen hat man gegen 700 Pfund von diesem gewaltigen Meteorsteinsturze aufgesammelt, auch hat man höchst genaue Beobachtung der Erscheinungen, so dafs derselbe wohl einer der am besten beurkundeten ist.«

Seitdem sind in dem *American Journ. of Science and arts, New. Series Vol. XXX, p.* 103 ausführliche Berichte über dieses Ereignifs erschienen, welche noch verschiedene Einzelheiten desselben beibringen.

Es mag daraus nur hervorgehoben werden, dafs das Meteor seinen Weg von Südost nach Nordwest nahm, dafs man aber dennoch die Explosionen vom Zenith gen Südost fortschreiten hörte, aus dem Grunde, weil die Geschwindigkeit des Meteores die des Schalls übertraf und man deshalb die späteren und näheren Explosionen eher hörte als die früheren und entfernteren.

Nach Angabe des Hrn. D. M. Johnson zu Coshocton, im Staat Ohio, hatte der Meteorit das spec. Gewicht 3,5417 und die Zusammensetzung:

Kieselerde	51,250
Eisenoxydul	25,204
Bittererde	8,873
Thonerde	5,325
Kalk	0,785
Eisen	8,803
Nickel	2,360
Schwefel	1,184
Chrom	Spur
Phosphor	Spur
Wasser	0,035
	103,819.

XVI. *Erster Entdecker des Beharrens der Schwingungsebene eines freien Pendels.*

In den *Compt. rend. T. LI, p.* 575 weist ein Hr. Dehaut nach, dafs nicht Hr. Foucault, sondern der vorzüglich als Literat und dramatische Dichter bekannte Poinsinet de Sivry als erster Entdecker des Beharrens der Schwingungsebene eines freien Pendels angesehen werden müsse, indem derselbe in einer Anmerkung zu der von ihm (in Gemeinschaft mit Andern) besorgten französischen Uebersetzung der *Historia naturalis* von Plinius, *Vol. XII, p.* 486 (*Paris* 1782) buchstäblich folgendes sage:

»*Il y a un moyen d'obtenir une boussole sans aimant; c'est par un pendule mis en vibration, selon une direction connue et relative à deux des points cardinaux en opposition; car le vaisseau, en tournant sur lui même, ne dérangerait pas pour cela cette direction une fois donnée au pendule* [1]*), qu'il ne s'agirait plus que d'entretenir en mouvement par une puissance uniforme et indifférente aux quatres points cardinaux, c'est-à-dire par une puissance ou force motrice constamment dirigée de haut en bas. Si donc ce pendule, vers le haut de sa broche ou de sa corde, en un mot, vers le point de suspension, était muni d'une petite voile tendue, sur laquelle agirait de haut en bas la puissance anémique d'un soufflet, qui ne serait mis en jeu que d'une manière intermittente, et lorsque le pendule, en s'élevant de ce côté, aurait rapproché sa voile de se souffle*

1) Poinsinet de Sivry (geboren 1733 Febr. 20 zu Versailles und gestorben 1804 März 11 zu Paris) war kein Mathematiker oder Physiker; man könnte daher wohl fragen, woher er denn die Kenntnifs hatte, dafs die Drehung des Schiffes keinen Einfluſs habe auf die Richtung der Schwingungsebene des Pendels. Beweise dafür bringt er nicht bei; man möchte daher glauben, dafs auch er schon einen Vorgänger in dieser Sache besafs. (*P.*)

moteur; on conçoit qu'un tel pendule conserverait son mouvement, et qu'en outre, il conserverait toujours sa direction première; laquelle, étant connue, donnerait une boussole sans aimant. « [1])

XVII. *Neues leicht flüssiges Metall.*

Dr. B. Wood zu Nashville in Tennessee hat ein Patent genommen auf eine leicht flüssige Legirung, die schon zwischen 150 und 160° F. schmilzt und aus 1 bis 2 Thl. *Kadmium*, 7 bis 8 Thl. *Wismuth*, 2 Thl. *Zinn* und 4 Thl. *Blei* besteht. Die Verhältnisse können nach den übrigen Eigenschaften, die man von der Legirung verlangt, etwas verändert werden. Er hat auch gefunden, dafs das Kadmium, während es Kupfer, Zinn, Blei und Wismuth schmelzbarer macht, die Schmelzbarkeit von Antimon, Silber und Quecksilber nicht erhöht, ferner, dafs es mit Blei, Zinn, Silber und Quecksilber geschmeidige, mit Gold, Kupfer und Platin aber spröde Legirungen liefert. (Silliman's Journ. N. S. Vol. XXX, p. 271, dessen Herausgeber den Schmelzpunkt einer Legirung von 2 Kadmium, 2 Zinn, 4 Blei und 8 Wismuth zu 158° F. (70° C.) fanden [2])).

1) Die Angaben dieser Bussole würden indefs, wegen der Drehung der Erde, immer noch eine etwas mifsliche Berichtigung für die Tageszeit erfordern. (*P.*)

2) Es wird nicht unpassend seyn, hier daran zu erinnern, dafs wir an der Legirung von Kali und Natrium eine noch viel leichter schmelzbare besitzen, da dieselbe selbst bei 0° C. noch flüssig ist. (*P.*)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1861. ANNALEN No. 4
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXII.

I. *Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen* von G. Magnus.

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 30. Juli 1860 und 7. Februar 1861.)

Leitung der Wärme durch die Gase.

Die Erkaltung eines Körpers beruht, wenn sie im leeren Raume stattfindet, allein auf dem Austausch der Wärme durch Strahlung zwischen dem Körper und der ihn umgebenden Hülle. Ist dagegen der Raum, in dem die Erkaltung geschieht, mit einem Gase gefüllt, so entsteht ein aufsteigender Luftstrom, welcher die Erkaltung beschleunigt. Aufserdem wirkt die Fähigkeit des Gases die Wärme durchzulassen oder seine Diathermansie, so wie sein Leitungsvermögen, vorausgesetzt dafs die Gase die Wärme zu leiten vermögen, auf die Erkaltung ein. Dulong und Petit[1]) haben bei Aufstellung ihrer Gesetze über die Abgabe der Wärme, in ihrer umfangreichen Abhandlung: *Sur la mesure des Temperatures et sur les lois de la communication de la chaleur* die letzteren Wirkungen unberücksichtigt gelassen, offenbar weil sie dieselben, als verschwindend klein gegen den Einfluſs der aufsteigenden Strömung, glaubten vernachlässigen zu können. Deshalb hat man auch ganz allgemein seit dem Erscheinen ihrer Abhandlung angenommen, dafs die Unterschiede der Abkühlung in den verschiedenen Gasen auf einer verschiedenen Bewegbarkeit ihrer Theile beruhen. Man war hierzu um so mehr berechtigt als fast gleichzeitig mit der Untersuchung von Dulong und

1) *Ann. de Chim. et de Phys. Ser. II, Tome VII, p.* 225 *et* 337.

Petit die berühmte Arbeit von Sir H. Davy [1]) über die Flamme erschienen war, in welcher dieser äufsert: »Es scheint, dafs die Fähigkeit der elastischen Flüssigkeiten der Oberfläche der festen Körper den Wärmestoff zu entziehn, zunimmt, wenn ihre Dichtigkeit abnimmt, und dafs in der Constitution der leichten Gasarten etwas ist, das sie fähig macht diesen Oberflächen den Wärmestoff auf eine andere Art zu entziehen, als sie diefs von anderen Gasen thun würden; was ohne Zweifel auf der Beweglichkeit ihrer Theile beruht.« Eine solche verschiedene Bewegbarkeit ist auch anderweitig bekannt. Ich selbst habe nachgewiesen [2]), dafs Wasserstoff leichter durch feine Spalten und Oeffnungen hindurchgeht als atmosphärische Luft, überhaupt beruht die verschiedene Diffusion der Gase zum grofsen Theil auf der verschiedenen Leichtigkeit des Eindringens in capillare Oeffnungen. Mit diesem Unterschiede in der Verschiebbarkeit der Theile, der, wie aus den Versuchen über das Ausströmen aus engen Oeffnungen hervorgeht, von dem specifischen Gewicht der Gase abhängig ist, mag auch eine verschiedene Reibung innerhalb des Gases selbst verbunden seyn, jedoch ist schwer anzunehmen, dafs diese Reibung allein die grofsen Unterschiede bedinge, welche beim Erkalten in verschiedenen Gasen beobachtet sind. In dem folgenden hoffe ich zu zeigen, dafs die Leitung der Wärme durch die Gase einen wesentlichen Einflufs auf das Erkalten innerhalb derselben ausübt.

Im Jahre 1792 veröffentlichte der General Sir Benjamin Thompson (Graf Rumford) eine Abhandlung [3]) über die Wärme, in welcher er die Behauptung aufstellte, dafs die Fortpflanzung derselben in Gasen und Dämpfen nur durch die Bewegung der gasförmigen Theile hervorgebracht werde, und dafs eine Abgabe der Wärme von Theilchen zu Theilchen, wie sie bei festen Körpern vorhanden ist, eine Leitung, bei den Gasen nicht vorkomme. Später

1) *Phil. Transactions for* 1817 *Part I, p.* 61. Schweigger's Journ. Bd. XX, S. 134.

2) Pogg. Ann. Bd. X, S. 153.

3) *Philos. Transactions for* 1792 *Part I, p.* 48.

hat er in dem siebenten von seinen *Essays* [1]) seine Versuche auch auf die tropfbaren Flüssigkeiten ausgedehnt, und auch diesen die Fähigkeit die Wärme zu leiten abgesprochen.

Bald trat indefs John Dalton [2]) gegen diese Behauptung auf, und später suchten Murray [3]) und der Dr. Thomas Thomson [4]) in umfangreichen Arbeiten dieselbe zu widerlegen. Auch machte Hr. Biot [5]), indem er über die Arbeiten der letzteren referirte, darauf aufmerksam, dafs aus Rumford's Versuchen nur geschlossen werden dürfe, dafs die Flüssigkeiten die Wärme in sehr geringem Maafse leiten, nicht aber dafs ihnen diese Eigenschaft ganz fehle.

Man braucht nur die Hand in kaltes Quecksilber zu tauchen, um sich zu überzeugen, dafs wenigstens diese Flüssigkeit ein ganz guter Wärmeleiter ist; denn die unerträgliche Kälte, welche die Hand hierbei empfindet, und die in gleicher Weise fühlbar ist, wenn man sie nur auf die Oberfläche des Quecksilbers legt, wobei gewifs keine Strömungen in dem letzteren entstehen können, kann nur auf Leitung beruhen. Wenn aber diese Flüssigkeit die Wärme zu leiten vermag, so konnte es nicht zweifelhaft seyn, dafs auch die übrigen diese Eigenschaft, wenn gleich in geringerem Maafse besitzen.

In Bezug auf das Wasser hat Hr. Despretz [6]) seitdem gezeigt, dafs die Wärme-Leitung in demselben den von Fourier für die Leitung in den Metallen gegebenen Gesetzen folgt. Von einer Leitung der Wärme durch die Gase ist dagegen niemals die Rede gewesen. Obgleich diese jedenfalls nur sehr gering ist, so schien mir doch von Interesse zu untersuchen, wie grofs wohl ihr Einflufs sey,

1) *Experimental Essays political, economical and philosophical.* Kleine Schriften Bd. III, p. 1.
2) *Memoires of the Literary and philosoph. Society of Manchester Vol. V, Part II, p.* 372.
3) Nicholson's philos. Journal Bd. I, S. 165 u. 241. Gilbert's Ann. Bd. XIV, S. 158.
4) Nicholson's Journal Bd. IV, S. 529. Gilbert's Ann. Bd. XIV, S. 129.
5) *Bulletin des Sciences par la société philomatique de Paris T. III, p.* 36.
6) *Ann. de Chim. Ser. II, T. LXXI, p.* 206.

und ob sich Unterschiede in dem Leitungsvermögen der verschiedenen Gase wahrnehmen lassen; da nicht nur für die von Dulong und Petit aufgestellten Gesetze, sondern für eine jede auf die Natur der Wärme bezügliche Theorie, das Verhalten der Gase von besonderer Wichtigkeit ist.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Wiederholung der interessanten Beobachtung von Hrn. Grove, dafs ein Platindraht durch den galvanischen Strom weniger stark glüht, wenn er von Wasserstoff umgeben ist, als wenn er sich in atmosphärischer Luft oder einer anderen Gasart befindet [1]).

Hr. Poggendorff [2]) hat sogleich bei dem ersten Bekanntwerden dieser Versuche, in einer Anmerkung die Ansicht ausgesprochen, dafs dieselben auf den Gesetzen beruhen, welche Dulong und Petit für das Erkalten eines auf gewöhnliche Weise erhitzten Körpers festgestellt haben. Hr. Clausius hat dann später die Uebereinstimmung zwischen den von Dulong und Petit gegebenen Zahlen mit den Resultaten Grove's nachgewiesen [3]).

Bei der Wiederholung der Versuche des Hrn. Grove fand ich, dafs das Wasserstoffgas seine hemmenden Wirkungen ebenso ausübt, wenn es den zum Glühen bestimmten Platindraht nur in einer ganz dünnen Schicht umgiebt. Wurden nämlich zwei ganz dünne und gleich lange Platindräthe in Röhren eingeschlossen, die nur 1^{mm} im Durchmesser hatten, von denen aber die eine mit atmosphärischer Luft und die andere mit Wasserstoff gefüllt war, so glühte, wenn der Strom der Säule durch beide Dräthe hintereinander hindurchging, der mit atmosphärischer Luft umgebene sehr stark, während der im Wasserstoff befindliche nicht zum Glühen gelangte. Es ist wohl kaum nöthig zu erwähnen, dafs das Resultat stets dasselbe war, es mochte die eine oder die andere von den beiden Röhren mit Wasser-

1) *Philos. Magazine Tome XXVII, p.* 445, *Tome XXXV, p.* 114. Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 366.
2) Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 197.
3) Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 501.

stoff gefüllt seyn. Selbst wenn die mit dieser Gasart gefüllte Röhre ganz horizontal war, glühte der Drath nicht. Da Strömungen in einer so engen, horizontalen Röhre nicht wohl angenommen werden können, so erschien es unwahrscheinlich, dafs die Beweglichkeit der Theile des Wasserstoffs die Ursache der starken Abkühlung des Drathes seyn sollte.

Es ist auch überhaupt nicht einzusehn, weshalb die Strömungen, welche durch Temperatur-Unterschiede entstehen, in dem Wasserstoff stärker als in anderen Gasen seyn sollten. Bekanntlich dehnt sich dieses Gas nicht nur nicht mehr, sondern sogar noch etwas weniger als atmosphärische Luft aus. Gleiche Temperatur-Unterschiede bringen daher im Wasserstoff eine geringere Aenderung des specifischen Gewichtes hervor als in der atmosphärischen Luft. Durch diese Aenderungen allein werden aber die Strömungen in den Gasen erzeugt. Wenn dabei auch die Reibung der Theile gegeneinander von Einflufs seyn, und bei den übrigen Gasarten ein gröfseres Hindernifs für die Bewegung bieten sollte als bei dem Wasserstoffgase, so ist dieses Hindernifs doch jedenfalls so gering, dafs dadurch der Einflufs der gröfseren Ausdehnung anderer Gase, wie z. B. der Kohlensäure oder gar der schwefligten Säure, nicht aufgehoben werden kann.

Wenn aber die Ausdehnung in dem Wasserstoffgase keine stärkeren Strömungen als in den übrigen Gasen hervorbringen kann, so bleibt kaum eine andere Annahme zur Erklärung der schnelleren Erkaltung in demselben übrig, als dafs dieses Gas die Wärme zu leiten, d. i. von Theilchen zu Theilchen abzugeben vermag, ähnlich wie diefs bei den Metallen geschieht, und dafs es dieses Vermögen in höherem Maafse als die übrigen Gasarten besitzt. Die geringe Dichtigkeit des Wasserstoffs steht zwar dieser Annahme entgegen, doch schien es mir nothwendig durch einige Versuche festzustellen, in wie weit dieselbe begründet sey. Ich brachte deshalb zunächst in eine 2 Centim. weite und 10 Centim. lange Röhre aus Glas, die unten zuge-

schmolzen und oben durch einen Kork luftdicht verschlossen war, ein Thermometer so an, dafs die Kugel desselben sich in der Mitte der Röhre befand, die Theilung aber aus dem Korke hervorragte. Um die Röhre mit verschiedenen Gasen füllen zu können, waren noch zwei enge Glasröhren neben dem Thermometer durch den Kork geführt. Dieselben waren aufserhalb rechtwinklig gebogen und durch Hähne verschliefsbar. Nachdem in einem geräumigen Kolben Wasser so lange gekocht hatte, bis alle Luft aus demselben verdrängt war, wurde die Röhre, während das Wasser im Kochen blieb, so in den Kolben eingeführt, dafs sie von allen Seiten vollständig vom Dampf umgeben war. Sodann wurde die Zeit gemessen, welche verging bis das Thermometer von 20° C. auf 80° oder 90° C. gestiegen war.

Es waren erforderlich um das Thermometer zu erwärmen

In	von 20° bis 80°	20° bis 90°
Atmosphärischer Luft	3,5 Minuten	5,25 Minuten
	3,5 »	5,25 »
	3,5 »	5,2 »
Wasserstoff	1,0 »	1,5 »
	1,0 »	1,25 »
	1,1 »	1,4 »
	1,0 »	1,5 »
Kohlensäure	4,25 »	6,5 »
	4,25 »	6,25 »
Ammoniak	3,5 »	5,5 »
	3,5 »	5,5 »
	3,5 »	5,25 »
	3,5 »	5,25 »

Entsprechende Versuche sind schon von Leslie [1]), Dalton [2]), Davy [3]) und anderen angestellt, doch brach-

1) *Inquiry into the Nature of Heat p.* 483.

2) *Memoires of the Literary and philos. Society of Manchester Vol. V, Part II,* 379.

3) *Philos. Transactions for* 1817, *Part I, p.* 60. Schweigger's Journ. *XX*, 154.

ten diese, ähnlich wie Dulong und Petit, das erwärmte Thermometer in einen Raum, der nach einander mit den verschiedenen Gasen gefüllt wurde, und beobachteten die Zeiten, die für eine gleiche Abkühlung in diesen Gasen erforderlich waren. Dabei fanden Strömungen innerhalb der Gase statt, die bei den von mir angestellten Versuchen, bei welchen die das Gas enthaltende Röhre von allen Seiten, auch von oben und unten gleich stark oder fast gleich stark erwärmt wurde, wenn nicht ganz vermieden, doch sehr gering waren. Da dennoch die Zeiten, welche das Thermometer für seine Erwärmung bedurfte, sehr verschieden ausfielen, so schien es wahrscheinlich, dafs die Erwärmungen in den Gasen nicht durch Strömungen allein erfolgen, sondern aufserdem noch eine Fortpflanzung der Wärme von Theilchen zu Theilchen oder eine Leitung stattfinde. Ich stellte deshalb zunächst eine Reihe von Versuchen an, bei welchen die Gase nur von oben erwärmt wurden und beobachtete die Temperaturen, welche ein innerhalb derselben angebrachtes Thermometer schliefslich annahm. Da auch hierbei die Temperatur im Wasserstoff stets viel höher als in den übrigen Gasen ausfiel, dabei auch in diesen sich verschieden zeigte, so wurde ich in der Ansicht bestärkt, dafs die Gase die Wärme zu leiten vermögen. Doch konnte man immer noch einwenden, dafs selbst bei der Erwärmung von oben noch Strömungen entstehen, und dafs auf diesen die Verschiedenheit der Temperaturen beruhe. Es gab ein leichtes Mittel diesen Einwand zu prüfen. Wenn nämlich die Gase die Wärme in der That zu leiten vermögen, so mufs die Temperatur, welche ein Thermometer in einem von oben erwärmten Raume annimmt, niedriger ausfallen, wenn die leitende Substanz fehlt, d. h. wenn der Raum luftleer ist. Um zu untersuchen, ob diefs der Fall sey, habe ich den folgenden Apparat angewandt.

Versuche über Leitung.

Auf ein Gefäfs *AB* Fig. I Taf. V aus sehr dünnem Glase, 56^{mm} weit, 160^{mm} hoch und oben geschlossen, ist ein zweites Gefäfs *C* von demselben Durchmesser, aber nur 100^{mm} hoch aufgeschmolzen. *AB* ist seitlich mit einem Tubulus *D* versehen, in dem ein Thermometer *fg* luftdicht so eingesetzt ist, dafs seine Kugel in der Axe von *AB* und 35^{mm} unter dem Boden von *C* liegt, die horizontale Scale desselben aber aufserhalb *AB* sich befindet. Das untere Ende von *AB* ist mittelst eines Korkes verschlossen, durch den zwei enge mit Hähnen versehene Glasröhren gehen, die dazu dienen *AB* mit verschiedenen Gasen zu füllen. In *C* wurde kochendes Wasser gegossen, und sogleich nachdem diefs geschehen, aus einem in einiger Entfernung befindlichen Kolben, in dem Wasser kochte, die Dämpfe mittelst einer Glasröhre *pp* in das eben eingegossene Wasser geleitet, um dasselbe im Kochen zu erhalten. Ein Flock Baumwolle verhinderte das Sprützen.

Um die bei Anwendung verschiedener Gase erhaltenen Thermometerstände mit einander vergleichen zu können, war es nothwendig die Versuche immer unter gleichen Umständen auszuführen, namentlich dafür zu sorgen, dafs der das Gefäfs *AB* umgebende Raum stets dieselbe Temperatur hatte. Zu dem Ende befand sich das Gefäfs *AB* mit seinem Thermometer in einem Cylinder aus Glas *PQ* der 235^{mm} weit und 400^{mm} hoch war. Dieser stand in einem ähnlichen weiteren Cylinder *XY*, so dafs zwischen beiden überall, auch zwischen den Böden, ein Abstand von 30^{mm} blieb, der mit Wasser gefüllt wurde. Damit der innere Cylinder *PQ* durch dieses Wasser nicht gehoben werde, waren auf seinen Boden flache Gewichte aus Blei *zz* gelegt, die ihn hinreichend beschwerten, so dafs er auf den Unterlagen aus Kork *UU* ruhte. Oben war dieser Cylinder durch einen Deckel aus Blech *EE* geschlossen, der einen 75^{mm} hohen Rand hatte, in welchen Wasser gegossen wurde. Durch den Deckel ging die cylindrische Oeffnung *dd'ss'* von 55^{mm} Durchmesser. In dieser war das

Gefäfs *C*, das zur Aufnahme des kochenden Wassers diente, mittelst eines aus zwei Theilen bestehenden Korkes, der den unteren Theil desselben umgab, eingesetzt, und durch ein Paar an der untern Fläche des Deckels angebrachte Schieber aus Blech *ss'* am Herabfallen gehindert. Diese Einrichtung diente zugleich den ganzen Apparat *ABC* zu befestigen.

Die Wärme, welche das Gefäfs seitlich ausstrahlte, erwärmte das in dem Deckel *EE* enthaltene Wasser. Um dasselbe auf unveränderter Temperatur zu erhalten flofs beständig kälteres Wasser aus einem höher stehenden Reservoir durch die Röhre *rr* zu, wogegen das erwärmte durch einen Heber *hh* abflofs. Zur Beobachtung der Temperatur in dem inneren Cylinder waren verschiedene Thermometer angebracht, von denen eines *kk* sich in horizontaler Lage dicht unter dem Deckel *EE* befand, ein zweites *m* in der Mitte des Raumes und ein drittes *l* in der Nähe des Bodens hing. Alle diese Thermometer wurden während des Versuchs auf derselben Temperatur, nämlich 15° C. erhalten. Dazu war erforderlich, dafs auch das Zimmer, in welchem diese Versuche ausgeführt wurden, nahe diese Temperatur hatte.

Die Kugel des inneren Thermometers *fg* war durch einen Schirm *oo* gegen die directe Bestrahlung von oben geschützt. Anfangs wandte ich einen Schirm aus Kork an, später aus dünnem versilberten Kupferblech. Je nach der Gasart, welche in *AB* enthalten war, erreichte das Thermometer *fg* nach 20 bis 40 Minuten, von der Zeit an gerechnet wo das warme Wasser in das Gefäfs *C* gegossen und die Dämpfe in dasselbe eingeleitet worden, seinen höchsten Stand, und behielt denselben von da ab unverändert bei. In einer und derselben Gasart trat bei unveränderter Dichtigkeit das Maximum stets nach Verlauf der gleichen Zeit ein, auch war dieses, vorausgesetzt, dafs das Thermometer *fg* mit seinem Schirm in unveränderter Lage und Entfernung von dem Gefäfse *C* blieb, stets bis auf 0°,1 höchstens 0°,2 C. dasselbe. Auch die allmähliche Zunahme der Temperatur bis zum Maximum fand unter den erwähnten

Bedingungen in der Art statt, dafs das Thermometer nach Verlauf der gleichen Zeit stets auch denselben Stand wieder erreicht hatte. In dieser Uebereinstimmung schien mir ein Beweis für die Sicherheit der Methode zu liegen.

Bevor ich mich zu einigen Folgerungen aus den erhaltenen Zahlen wende, wird es zweckmäfsig seyn auf die Umstände einzugehen, von welchen die erwähnten Maxima der Temperatur abhängig sind.

Die Wärme, welche von der untern Fläche des Gefäfses *C* ausgeht, verbreitet sich in demselben entweder allein durch Strahlung oder durch Strahlung und durch Leitung. Gegen die unmittelbare Bestrahlung schützt zwar der angewandte Schirm aus Kork das Thermometer, indefs wird dieser Schirm bei länger dauernder Einwirkung der Strahlen selbst warm, und giebt dann von seiner Wärme wieder an das Thermometer ab. Ich gestehe, dafs ich anfangs glaubte, die Wärme, welche auf diese Weise dem Thermometer zugeführt werde, dürfte bei einem Schirm von 2^{mm} Dicke kaum bemerkbar und jedenfalls geringer als bei einem Schirme aus Metall seyn. Deshalb ist auch der bei weitem gröfste Theil der Versuche mit einem Schirm aus Kork ausgeführt worden. Später fand ich indefs, dafs ein Schirm aus Metall, obgleich sechs Mal dünner als der Korkschirm, einen besseren Schutz gegen die Strahlung gewährt. Es beruht diefs ohne Zweifel darauf, dafs der Schirm aus Metall die Wärmestrahlen weniger absorbirt und auch schlechter ausstrahlt als der Korkschirm. Denn wenn der angewandte Schirm aus versilbertem Kupferblech auf beiden Seiten mittelst einer Lichtflamme geschwärzt wurde, so war die Erwärmung des Thermometers noch höher als bei Anwendung des Korkschirms. Es wurde deshalb der Metallschirm, wenn er benutzt wurde, ungeschwärzt angewandt. Welches aber auch die Beschaffenheit des Schirmes seyn mochte, auch wenn man ihn aus zwei Metallplatten mit dazwischen befindlicher Luftschicht wählte, so nahm das Thermometer, ebenso wie wenn es ohne Schirm angewandt wurde, nach hinreichend langer

Zeit stets eine unveränderliche Temperatur an. Unter übrigens gleichen Umständen war dieselbe am höchsten, wenn das Thermometer ohne Schirm war, und zwar waren in einem ähnlichen Apparat, wie der in *ABC* Fig. 1 Taf. V abgebildete, bei welchem indefs das Thermometer etwas weiter von dem Gefäfs mit kochendem Wasser entfernt war als in jenem, die Temperaturen, welche dasselbe in atmosphärischer Luft unter dem Druck von einer Atmosphäre annahm.

Schirm:	aus Kork 2mm dick.	2 Kupferbleche 1mm Abstand.	kein Schirm.
	23° C.	21,5	25,5.

Man sollte glauben, dafs die Temperaturen, welche in verschiedenen Gasen bei Anwendung verschiedener Schirme erhalten werden, einander proportional seyn müfsten, da die verschiedenen Schirme proportionale Mengen der auf sie fallenden Wärme absorbiren, und von dieser wiederum proportionale Mengen abgeben. Es hat sich indefs herausgestellt, dafs diese Temperaturen zwar dieselbe Reihe befolgen, so dafs wenn in einem Gase die Temperatur unter Benutzung eines Schirmes höher als in einem andern ist, sie auch bei Anwendung eines anderen Schirmes höher ausfällt, eine Proportionalität findet jedoch nicht statt. Es rührt diefs daher, dafs aufser dem Schirm auch die Wand des Gefäfses *AB*, die sich während des Versuches erwärmte, auf das Thermometer einwirkt. Zwar ist dieselbe von aufsen mit Luft von 15° C. umgeben, dagegen erhält sie auf ihrer inneren Seite fortwährend Wärme, theils durch die sie berührende Luft, theils durch Strahlung, sowohl von dem Thermometer *fg*, als auch von dem erwärmten Boden des Gefäfses *C*. In Folge hiervon nimmt diese Wand, obgleich sie von sehr dünnem Glase ist, doch in der Nähe von *C* Temperaturen an, die höher als 15° C. sind. Wenn nun auch das Thermometer gegen die Strahlen geschützt ist, welche von der über ihm befindlichen Wand ausgehen, so wird es doch von den Strahlen direct getroffen, welche von den Theilen derselben kommen die tiefer als der

Schirm liegen; und da diese Theile der Wand mehr Strahlen erhalten, wenn das Gefäfs *AB* mit einer die Wärme leicht hindurchlassenden, oder mit einer die Wärme besser leitenden Gasart gefüllt ist, als wenn es ein Gas enthält, das diese Eigenschaften in geringerem Maafse besitzt, so ändert sich der Einfluſs der Wand mit der Gasart und deshalb können die Thermometerstände nicht proportional seyn.

In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen zusammengestellt, welche unter Benutzung von zwei verschiedenen Schirmen in den verschiedenen Gasen, bei verschiedener Dichtigkeit derselben, erhalten worden sind. Für die Ermittelungen dieser Temperaturen habe ich mich der umsichtigen Unterstützung des Hrn. Rüdorff zu erfreuen gehabt, der seit längerer Zeit in meinem Laboratorio beschäftigt ist. Die Temperaturen sind gezählt von der des umgebenden Mediums d. i. von 15°.

		Thermometer mit	
Gasart.	Druck.	Korkschirm.	Metallsch.
	mm	°	
Atmosphärische Luft	759,4	9,6 C.	
	753,2		7°,0 C.
	741,5	9,5	
	738,0	9,5	
	553,3	9,6	
	373,0	10,0	
	356,0	10,1	
	194,7	11,0	
	15,3	11,5	
	11,6	11,7	
	11,6		7,8
Sauerstoff	771,2	9,6	
	10,0	11,6	
Wasserstoff	760,0	13,0	
	763,5		12,0
	517,7	12,5	
	195,4	12,1	
	11,7	11,8	
	9,6	11,6	
	13,8		8,6

Gasart.	Druck. mm	Thermometer mit Korkschirm. °	Metallsch.
Kohlensäure	750,4	8,2 C.	
	765,3	8,2	
	309,1	9,3	
	16,4	11,3	
Kohlenoxydgas	760,0	9,5	
	758,9		6°,8 C.
	14,4		7,8
	11,0	11,6	
Stickoxydul	760,0	8,8	
	752,5		6,3
	289,0		6,5
	17,7		7,5
	12,0	11,5	
Grubengas	771,3	9,4	
	764,2		7,0
	306,8		7,3
	13,3		7,8
	12,0	11,6	
Oelbildendes Gas	749,1	9,0	
	319,2	9,9	
	268,8	10,0	
	19,8	11,7	
Ammoniak	770,3	8,1	
	746,5	8,3	
	267,7	9,4	
	63,3	10,8	
	18,7	10,9	
	15,4	11,0	
Cyangas	760,0	8,8	
	14,0	11,4	
Schweflichte Säure	757,3	7,8	
	763,3	8,0	
	301,1	9,1	
	11,4	11,0	

Das zu den Versuchen benutzte Wasserstoffgas war aus Zink mittelst Schwefelsäure entwickelt und durch Chlorcalcium getrocknet, aber nicht weiter gereinigt.

Das Sauerstoffgas war aus chlorsaurem Kali mit Braunstein dargestellt.

Die Kohlensäure war aus Marmor mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt und ging dann durch eine Röhre mit doppelt kohlensaurem Natron.

Das Kohlenoxydgas war durch Erhitzen von ameisensaurem Natron mit Schwefelsäure und

Das Stickoxydulgas aus salpetersaurem Ammoniak erhalten.

Das Grubengas war aus essigsaurem Natron mit Kalk und Aetznatron bereitet.

Das ölbildende Gas war theils nach der von Wöhler angegebenen Methode aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure mit Sand erhalten, theils nach der von Mitscherlich angegebenen durch Einleiten der Dämpfe von Alkohol in Schwefelsäure die bei 165° C. kocht. Alle diese Gase wurden durch Chlorcalcium getrocknet.

Das Ammoniak war aus Salmiak mit gebranntem Marmor erhalten und durch eine Röhre mit kaustischem Natron getrocknet.

Die schweflichte Säure war aus Schwefelsäure und Quecksilber erzeugt und durch concentrirte Schwefelsäure sowie durch Chlorcalcium getrocknet.

Das Cyangas war aus trocknem Cyanquecksilber dargestellt.

Die grofse Uebereinstimmung in der Erwärmung des Thermometers im Sauerstoff und der atmosphärischen Luft zeigt, dafs dieselbe im Stickgas ebenso ausgefallen seyn würde und machte die Bestimmung in diesem Gase überflüssig.

Vergleicht man die Temperaturen in den verschiedenen Gasen bei Anwendung des Korkschirms unter dem Druck einer Atmosphäre, so erhält man für

Atmosphärische Luft	9,6	oder	100
Sauerstoff	9,6	»	100,0
Wasserstoff	13,0	»	135,4
Kohlensäure	8,2	»	85,4
Kohlenoxydgas	9,5	»	98,9
Stickoxydul	8,8	»	91,6
Grubengas	9,4	»	97,9
Oelbildendes Gas	9,0	»	93,7
Ammoniak	8,1	»	84,3
Cyan	8,8	»	91,6
Schweflichtsaures Gas	7,8	»	81,2

Die Temperaturen, welche in diesen Gasen bei den gröfsten Verdünnungen derselben erhalten wurden, stimmen zwar nicht vollkommen mit einander, weil die geringe Menge des noch vorhandenen Gases ohne Zweifel einen Einfluſs übte, nimmt man aber die Temperatur von 26,7° — 15° = 11,7° C. als die wahrscheinlichste für den leeren Raum, und setzt dieselbe = 100, so verhalten sich hierzu die Temperaturen in den übrigen Gasen unter dem Druck von einer Atmosphäre wie:

	Temperatur
Leerer Raum	100
Atmosphärische Luft	82,0
Sauerstoff	82,0
Wasserstoff	111,1
Kohlensäure	70,0
Kohlenoxydgas	81,2
Stickoxydul	75,2
Grubengas	80,3
Oelbildendes Gas	76,9
Ammoniak	69,2
Cyan	75,2
Schweflichte Säure	66,6

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daſs das Wasserstoff die Wärme in der That in ähnlicher Weise leitet wie die Metalle, denn die Temperatur, welche das Thermometer in

demselben schliefslich annimmt, ist um so höher, je dichter das Gas ist.

Unter allen Gasen ist diefs jedoch nur bei dem Wasserstoff der Fall, bei allen anderen ist die Temperatur höher, wenn sie verdünnter angewendet werden. Daraus folgt dafs diese Gase der Verbreitung der strahlenden Wärme ein Hindernifs entgegensetzen, und dafs sie in solchem Maafse atherman sind, dafs ihre Athermansie einen gröfseren Einfluſs übt als ihre Fähigkeit die Wärme zu leiten. Ganz fehlt ihnen diese Fähigkeit gewifs nicht, denn abgesehn von andern, bereits von Dalton und Biot hervorgehobenen Gründen, welche für eine Leitung der Wärme durch die Gase sprechen, würde es auch allen sonst bekannten Gesetzen entgegen seyn, wollte man annehmen, dafs die Fähigkeit die Wärme zu leiten dem Wasserstoff allein zukäme. Sehr auffallend aber ist es, dafs dieses Gas, das leichteste unter allen, das gröfste Leitungsvermögen besitzt.

Dieses auffallende Resultat hat mich veranlafst noch einige Versuche anzustellen um jedes Bedenken über die Leitungsfähigkeit, so weit als möglich zu beseitigen. Da nämlich der obere Theil der Wand des Gefäfses *AB*, in der Nähe von *C* sich allmählich etwas erwärmt, so könnte man glauben, dafs, obgleich die Temperatur dieser Wand von oben nach unten abnimmt, doch Strömungen in dem in *AB* enthaltenen Gase entstehen, und dafs die beobachteten Unterschiede der Temperaturen in den verschiedenen Gasen, nur von diesen Strömungen herrühren. Es widerlegt sich zwar diese Annahme schon dadurch, dafs durch Strömungen die Temperaturen im luftleeren Raume nicht höher ausfallen können als in dem mit Luft erfüllten, um indefs jedes Bedenken zu beseitigen, habe ich die oben erwähnten Versuche in der Weise wiederholt, dafs der Apparat *AB*, oder an seiner Stelle ein ganz ähnlicher, mit einer leichten Substanz, mit Federn oder Eiderdaunen oder mit Baumwolle gefüllt wurde. Dabei stellte sich zunächst heraus, dafs je dichter die lockere Substanz angewandt wurde, um so höher

fiel die Temperatur aus, welche das Thermometer in derselben annahm. Diese höhere Temperatur war daher gewifs nicht durch eine Bewegung der Luft hervorgebracht. Wurde die zwischen der Baumwolle befindliche Luft so weit als möglich fortgeschafft, so erlangte das Thermometer nicht wieder dieselbe Temperatur wie vorher, wo die Zwischenräume mit Luft gefüllt waren. Der geringe Unterschied konnte durch eine Veränderung in der Dichtigkeit, welche die Baumwolle beim Auspumpen der Luft in der Nähe des Thermometers erfahren hatte, hervorgebracht seyn, denn die verschiedenen mit einer und derselben Menge von Baumwolle angestellten Beobachtungen gaben ähnliche Abweichungen. Als aber statt der atmosphärischen Luft Wasserstoff zwischen die Baumwolle gebracht wurde, stieg das Thermometer jedesmal bedeutend höher als wenn der Raum mit atmosphärischer Luft gefüllt war. Dieselbe Wirkung brachte das Wasserstoff hervor, wenn es zwischen den Eiderdaunen statt zwischen der Baumwolle sich befand. Ich lasse einige von den gefundenen Zahlen hier folgen.

Der Apparat enthielt:	Atmosph. Luft unter dem Druck eines Atm.	Wasserstoff	luftleer
Lose Baumwolle	7°,2 C. [1])	11°,0 C.	7°,0 C.
» »	7 ,7	11 ,0	
» »	7 ,2		
» »	7 ,5	11 ,0	7 ,0
» »	7 ,5		7 ,1
» »	6 ,0		
Eiderdaunen	6 ,0		

Nach diesen Resultaten ist es unzweifelhaft, dafs das Wasserstoff die Wärme leitet und zwar in einem viel höheren Maafse als alle übrigen Gase. Es ist diefs um so unerwarteter als zwar das Wärmeleitungsvermögen nicht direkt von der Dichtigkeit der Körper abhängt, da z. B. Platin schlechter als Silber und Kupfer leitet, aber doch

1) Die Temperaturen sind von 15° C. aufwärts gezählt.

die Metalle, die dichtesten unter allen, auch die besten Wärmeleiter sind und im allgemeinen losere, weniger dichte Substanzen schlechter als die dichteren leiten. Wenn das Wasserstoffgas eine Abweichung hiervon zeigt, so liegt darin ein neuer Beweis für die, in Folge seiner chemischen Eigenschaften, schon oft behauptete Aehnlichkeit mit den Metallen.

Durchgang der Wärmestrahlen durch die Gase.

Einen Einwand konnte man noch dagegen erheben, dafs überhaupt eine Leitung bei den Gasen stattfindet. Man konnte nämlich behaupten, dafs die stärkere Erwärmung des Thermometers im Wasserstoff darauf beruhe, dafs dieses Gas die Wärmestrahlen leichter hindurchläfst als alle andern Gase. Zwar sprechen hiergegen die erwähnten Versuche mit Baumwolle und Eiderdaunen, bei denen man wohl nicht anzunehmen vermag, dafs die Erwärmung durch Strahlung erfolge. Aufserdem lehren die Versuche, welche Hr. Dr. Franz [1]) über die Durchstrahlung durch einige Gase veröffentlicht hat, dafs nicht mehr Wärmestrahlen durch Wasserstoff als durch atmosphärische Luft hindurchgehn. Doch schien es mir nothwendig, bevor ich die Behauptung aufstellte dafs die Gase die Wärme leiten, durch neue Versuche zu prüfen, in wie weit jener Einwand begründet sey. Es waren deshalb auch die Bestimmungen über den Durchgang der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Gase beendet, als ich der Akademie die Untersuchung über die Wärmeleitung am 30. Juli v. J. mittheilte.

So viel ich weifs sind die Versuche des Dr. Franz, die einzigen, die bis jetzt über die Diathermansie der Gase veröffentlicht sind. Diese, die sich übrigens nur auf atmosphärische Luft, Wasserstoff und Kohlensäure beziehn, konnten für den vorliegenden Zweck nicht genügen, weil bei denselben eine Argand'sche Lampe als Wärmequelle benutzt worden. Es war aber nicht nur möglich, sondern

1) Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 337.

sogar wahrscheinlich, dafs die Durchlassung der Wärmestrahlen verschieden ausfällt je nach der Wärmequelle, von welcher sie kommen. Sollten daher die Versuche beweisend seyn, so mufste die Durchstrahlung für Strahlen untersucht werden, die von der gleichen Wärmequelle, nämlich von der des kochenden Wassers kamen.

Kochendes Wasser als Wärmequelle.

Hr. Dr. Franz hat bei seinen Versuchen die Gase in Röhren eingeschlossen, die an beiden Enden durch Platten aus Spiegelglas verschlossen waren. Aber nach Melloni's [1]) Beobachtungen dringen von den Strahlen, die von einer Quelle von so niedriger Temperatur ausgehen, kaum wahrnehmbare Mengen durch das Spiegelglas. Selbst als ich Platten von Steinsalz zum Verschliefsen einer Röhre von 1 Meter Länge anwandte, war die Wirkung, welche die Strahlen von kochendem Wasser auf die Säule hervorbrachten, doch so gering, dafs eine Vergleichung der verschiedenen Gase keine genügenden Resultate lieferte. Aufserdem schien es mir wünschenswerth jede Art von Platten, selbst die von Steinsalz zu vermeiden, denn wenn auch die Wärmestrahlen, welche durch diese Substanz hindurchgegangen sind, sich nach Melloni's Versuchen ebenso verhalten wie die, welche unmittelbar von der Wärmequelle kommen und nur durch die Luft gegangen sind, so könnte möglicherweise doch auch das Steinsalz verändernd auf die Strahlen wirken und einen Einflufs auf den nachher stattfindenden Durchgang durch die verschiedenen Gase ausüben. Ich habe deshalb neue Versuche über die Diathermansie der Gase für dunkle Wärme unternommen, bei denen ich es mir zur Aufgabe stellte, die Wärmestrahlen durch die Gase gehen zu lassen ohne dafs sie irgend eine Platte zu durchwandern brauchten.

Als diese Versuche bereits beendet waren, sah ich aus den *Proceedings of the royal Society*, dafs Hr. Dr. Tyn-

1) Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 393.

dall [1]) in London mit einer Untersuchung über den Durchgang der Wärmestrahlen durch die Gase beschäftigt ist. Da Hr. Tyndall, dessen Arbeit bis jetzt nur angekündigt ist, die Gase in Röhren, die durch Steinsalzplatten verschlossen waren, dem Versuch unterworfen hat, so glaubte ich, dafs die folgende Untersuchung von der des Hrn. Tyndall unabhängig sey.

Der Apparat dessen ich mich bediente, um den oben erwähnten Zweck zu erreichen, war folgender. Auf den Teller einer Luftpumpe *TT* Fig. 2 Taf. V, der getrennt von der Pumpe auf einen besonderen Fufs aufgestellt werden konnte, wurde eine thermoelektrische Säule mittelst eines auf der Glasplatte des Tellers aufgekitteten Ringes aus Kork, fest aufgesetzt. Die äufsere Fassung dieser Säule, war aus Messing und hatte einen inneren Durchmesser von 24^{mm} und eine Länge von 118^{mm}. Die Säule selbst war nur 30^{mm} lang. Sie enthielt 56 Paare aus Antimon und Wismuth, die zusammen nur einen Querschnitt von 13^{mm} im Quadrat bildeten. Die Dräthe, welche von dieser Säule zum Galvanometer gingen, waren bei *LL* isolirt durch den Teller hindurchgeführt. Ueber die Säule wurde ein unten offenes Gefäfs *FG* aus Glas mit seinem breiten abgeschliffenen Rand *FF* luftdicht auf den Teller der Pumpe gesetzt. Dasselbe war 175^{mm} hoch und hatte 100^{mm} im Durchmesser. Oben waren zwei Oeffnungen *q* und *r* angebracht, denen die beiden Ansatzröhren qq_1 und rr_1 des Deckels aus Messing *GG* entsprachen, der oben auf dieses Gefäfs aufgekittet war. Diese Röhren waren 30^{mm} hoch. In die Röhre qq_1 senkrecht über der Thermosäule *S*, wurde das Glasgefäfs *AB*, auf welchem das Gefäfs *C* aufgeschmolzen war, mittelst eines Korkes fest eingesetzt, und durch Kautschuk luftdicht verbunden. In den Tubulus *D* dieses Gefäfses war ein Kork befestigt, durch den ein Glasrohr ging, das mit einem Hahn *H* verschlossen werden konnte. Die

1) *Proceedings of the Royal Society, Bd. X, p.* 37. *Phil. Mag. Bd. XIX, p.* 60.

Röhre rr_1 enthielt eine Stopfbüchse, durch welche die runde Messingstange ab ging, die innerhalb des Gefäfses FG mit einem horizontalen Arm ac versehen war, an dessen Ende c zwei kreisrunde Platten cc und ee aus verzinntem Blech von 34^{mm} Durchmesser parallel über einander, in einem Abstande von 3^{mm} befestigt waren. Sie dienten als Schirm, und konnten, wenn die Thermosäule bestrahlt werden sollte, leicht zur Seite gedreht werden. Zu diesem Zweck war aufserhalb des Gefäfses FG, an der Messingstange ab bei b ein horizontaler Arm bd angebracht. Um die Säule so viel als möglich gegen äufsere Wärmeeinflüsse zu schützen, war das Gefäfs FG noch mit einem weiteren unten und oben offenen Gefäfse NM aus Glas umgeben, das mit seinem unteren breiten Rande ebenfalls auf den Teller der Pumpe aufgesetzt war. Der Zwischenraum zwischen beiden Gefäfsen war bis NN mit Wasser gefüllt, das auf der Temperatur von 15° C. erhalten wurde.

Kochendes Wasser, das sich in C befand und durch Einleiten von Dämpfen die Temperatur von 100° behielt, bildete die Wärmequelle. Um die Wirkung desselben auf die Thermosäule zu beobachten, diente ein sehr empfindlicher Multiplicator mit Doppelnadel, der durch Kupferdräthe mit den Zuleitungen LL verbunden war. Die Windungen desselben bestanden aus Kupfer, das auf galvanoplastischem Wege hergestellt, frei von Eisen war. Es ist diefs derselbe Multiplicator, den ich bei meiner Untersuchung über thermoelektrische Ströme [1]) benutzt habe. Statt desselben versuchte ich einen Multiplicator mit Stahlspiegel anzuwenden, der mittelst Fernrohr und Scala beobachtet wurde, fand denselben aber trotz dieser Art der Beobachtung weniger empfindlich, offenbar weil der Stahlspiegel nicht astatisch war. Ob ein Multiplicator mit Spiegel und astatischer Nadel sich besser für diese Beobachtungen eignen würde, habe ich zwar nicht versucht, bezweifle es

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIII, S. 474.

aber, da die Ablesung mittelst eines Spiegels sich nur für kleine Winkelunterschiede eignet, bei Anwendung einer astatischen Nadel aber gröfsere Ausschläge beobachtet werden können. Der angewandte Multiplicator war auf einem festen Consol, getrennt von dem übrigen Apparat aufgestellt.

Sollte die Diathermansie einer Gasart bestimmt werden, so wurde zunächst Wasser von 100° C. in das Gefäfs *C* gegossen und in diesem mittelst Dämpfe, welche aus einem in der Nähe befindlichen Glaskolben sich entwickelten, auf dieser Temperatur erhalten. Sobald der Schirm *cc ee* zur Seite gedreht wurde, begann die Nadel sich langsam zu bewegen und nachdem sie ihre gröfste Ablenkung erreicht hatte, nahm sie, nach einigen sehr kleinen Schwingungen, im Verlauf von etwa zwei Minuten, einen festen Stand an. Dieser wurde theils direct abgelesen, theils mittelst eines Fernrohrs, indem senkrecht über dem zu beobachtenden Theil des getheilten Kreises ein rechtwinkliges Prisma sich befand, in dem man mittelst des Fernrohrs den Stand der Nadel durch Reflexion erblickte. War dieser abgelesen, so wurde der Schirm wieder über die Säule zurückgeführt, worauf auch die Nadel wieder in ihre frühere Stellung zurückkehrte. Sie stellte sich indefs selten genau wieder auf den Nullpunkt der Scale. Entweder weil die Torsion des Fadens sich ein wenig geändert hatte, oder weil eine geringe Temperatur-Differenz in der Säule eingetreten war. Da bei dem angewandten Multiplicator die Drahtwindungen ganz frei von Magnetismus waren, so hätte man die Einstellung auf 0° dadurch erreichen können, dafs der getheilte Kreis, unabhängig von der Magnetnadel, gedreht worden wäre. Allein dadurch hätten leicht Schwankungen des ganzen Instruments herbeigeführt werden können. Es schien deshalb vorzuziehn auf die Weise zu verfahren, dafs aus den Ruhelagen der Nadel vor und nach jeder Ablenkung das Mittel genommen und von der beobachteten Ablenkung subtrahirt wurde. Die so gewonnenen Beobachtungen stimmten, wenn mehrere hintereinander ausgeführt wurden, sehr gut mit einander überein. Nur wenn die Versuche längere Zeit fort-

gesetzt wurden, wichen die erhaltenen Zahlen etwas von einander ab, weil die Säule an ihrem einen Ende sich etwas erwärmte. Vier bis sechs solcher Beobachtungen wurden stets hinter einander ausgeführt und aus diesen das Mittel genommen.

Die den Ablenkungen entsprechenden Werthe des Galvanometers waren nach der von Melloni in seiner Thermochrose S. 59 angegebenen Methode der Zweigströme bestimmt. Bis zu 14°,5 waren die Stromstärken den Ablenkungen proportional.

Um den Apparat mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, wurde derselbe leer gepumpt, das Gas durch den Hahn *H* eingelassen, dann wieder leer gepumpt und zum zweiten Male mit dem Gase gefüllt, und so vier Male hinter einander, worauf die atmosphärische Luft als vollkommen beseitigt angesehen werden konnte. Bei Gasen die, wie Ammoniakgas und Cyan, die Pumpe angreifen konnten, fand die Füllung durch Verdrängung statt, indem die Gase durch den Hahn *H* einströmten, und durch den unter dem Teller *TT* befindlichen Hahn *K* austraten. Zu dem Ende wurde der ganze Apparat, mit dem Teller *TT*, von der Luftpumpe abgeschraubt und auf einen Dreifuſs gesetzt. An den untern Theil des Hahnes *K* wurde mittelst einer Kautschukröhre ein Glasrohr befestigt, durch welches das Gas in eine absorbirende Flüssigkeit gelangte. Sollte ein Gas im verdünnten Zustande angewandt werden, so wurde nach beendigter Füllung die Verdünnung mittelst der Luftpumpe bewirkt. Entweder wurde die Verdünnung, welche diese hervorbrachte, an dem Barometer der Pumpe abgelesen oder es wurde noch ein Manometer eingeschaltet das, durch ein Kathetometer abgelesen, die Verdünnung angab. Auf diese Weise war es möglich die verschiedensten Gase auf ihr Vermögen die Wärme durchzulassen zu untersuchen, mit Ausnahme derer, die das Metall der Säule angreifen. Daher waren, zu meinem Bedauern alle farbigen Gase ausgeschlossen.

Die Darstellung der angewandten Gase fand in dersel-

ben Weise statt, wie oben bei den Versuchen über die Leitung angegeben ist.

Da die Intensität des Galvanometers sich im Laufe der Zeit verändert haben konnte, so wurde fast jedes Mal bevor der Apparat mit einer neuen Gasart gefüllt wurde, die Durchstrahlung der atmosphärischen Luft bestimmt, so dafs man stets das Verhältnifs der Durchstrahlung durch die zu untersuchende Gasart zu der durch die atmosphärische Luft erhielt. Diese Methode der Vergleichung habe ich stets angewandt, weil sie eine grofse Sicherheit gewährt. Zwar zeigte sich bei den Versuchen mit kochendem Wasser diese Vergleichung schliefslich überflüssig, da das Galvanometer so unverändert blieb, dafs die zu verschiedenen Zeiten für die atmosphärische Luft erhaltenen Werthe sehr genau mit einander übereinstimmten; dennoch sind in der folgenden Tabelle die gefundenen Ablenkungen in der Art zusammengestellt, dafs die zur Vergleichung angewandte atmosphärische Luft sich in einer Columne untereinander befindet, und die unmittelbar nach oder vor derselben untersuchten Gase ihr gegenübergestellt, und durch einen horizontalen Strich von den übrigen getrennt sind.

Für die am meisten abweichenden Gase ist die Durchstrahlung zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Da die gefundenen Zahlen so weit übereinstimmten, wie es bei dergleichen Versuchen und bei den kleinen Winkeln, um die es sich hier handelt, zu erwarten ist, so führe ich nur eine Reihe für dieselben an.

Durchlassung der Wärme von einer Glasfläche von 100° C.

Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.				Atmosph. Luft unter 22,5mm Druck.			
— 1°	— 0°,5	14°,0	14°,5	+ 0°,5	+ 0°,5	16°,0	15°,5
0	+ 0,2	14,5	14,3	0,5	0,6	16,0	15,4
+ 0,5	+ 0,5	15,0	14,5	0,7	0,7	16,2	15,5
0,5	+ 0,5	15,0	14,5	0,7	0,7	16,2	15,5
0,5				0,7			
		Mittel	14,5			Mittel	15,5
Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.				Atmosph. Luft unter 18,0mm Druck.			
+ 3,5	+ 2,5	17,0	14,5	— 0,5	— 0,15	14,7	14,85
1,5	1,7	16,0	14,3	+ 0,2	+ 0,7	15,7	15,0
2,0	2,0	16,2	14,2	+ 1,2	+ 1,1	16,2	15,1
2,0	2,0	16,5	14,5	+ 1,0	1,0	16,2	15,2
2,0	2,0	16,5	14,5	+ 1,0	1,0	16,2	15,2
2,0				+ 1,0			
		Mittel	14,4			Mittel	15,1
Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.				Atmosph. Luft unter 8mm Druck.			
— 0,0	+ 0,25	14,7	14,5	0,0	+ 0,1	16,0	15,9
+ 0,5	0,5	15,0	14,5	+ 0,2	0,35	16,0	15,65
+ 0,5	0,5	15,0	14,5	+ 0,5	0,6	16,5	15,9
+ 0,5	0,5	15,0	14,5	+ 0,7	0,7	16,5	15,8
+ 0,5				+ 0,7			
		Mittel	14,5			Mittel	15,8
				Atmosph. Luft unter 9mm Druck.			
				0,0	0,0	15,7	15,7
				0,0	— 0,1	15,7	15,8
				— 0,2	— 0,2	15,7	15,9
				— 0,2	— 0,2	15,5	15,7
				— 0,2			
						Mittel	15,8
Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.				Wasserstoff unter 1 Atm. Druck.			
+ 0,5	+ 0,7	15,2	14,5	+ 1,5	+ 1,2	15,0	13,8
+ 1,0	+ 1,1	15,5	14,4	+ 1,0	1,1	15,0	13,9
1,2	1,2	15,7	14,5	1,2	1,2	15,0	13,8
1,2	1,5	16,0	14,5	1,2	1,0	15,0	14,0
1,7	1,5	16,0	14,5	0,7	0,6	14,7	14,1
1,2				0,5			
		Mittel	14,5			Mittel	13,9

Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Atmosph. Luft 1 Atm. Druck.			
— 1,0	— 0,6	13,5	14,1
— 0,2	0,0	14,2	14,2
+ 0,1	+ 0,3	14,7	14,4
+ 0,5	+ 0,3	14,7	14,4
+ 0,2	+ 0,2	14,7	14,5
		Mittel	14,3
Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.			
— 0,2	+ 0,4	15,0	14,6
+ 1,0	+ 1,2	15,7	14,5
+ 1,5	1,7	16,2	14,5
+ 2,0	2,4	17,0	14,6
+ 2,7	2,5	17,0	14,5
+ 2,2		Mittel	14,5
Atmosph. Luft 1 Atm. Druck.			
+ 0,5	+ 0,5	15,0	14,5
0,5	+ 0,6	15,2	14,6
0,7	1,1	15,7	14,6
1,5	1,5	15,7	14,2
1,5	1,6	16,0	14,4
1,7		Mittel	14,4

Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Wasserstoff unter 18mm Druck.			
— 0,5	— 0,4	15,0	15,4
— 0,3	— 0,2	15,0	15,2
— 0,1	0,0	15,2	15,2
+ 0,2	+ 0,3	15,5	15,2
+ 0,5	+ 0,5	15,7	15,2
+ 0,5		Mittel	15,2
Kohlensäure 1 Atm. Druck.			
0	+ 0,2	13,2	13,0
+ 0,5	0,7	13,7	13,0
+ 1,0	1,0	14,0	13,0
1,0	1,0	14,0	13,0
1,0	1,0	14,0	13,0
1,0		Mittel	13,0
Ammoniak unter 1 Atm. Druck.			
— 3,2	— 2,8	3,5	6,3
— 2,5	— 2,2	4,0	6,2
— 2,0	— 1,6	4,7	6,3
— 1,2	— 1,0	4,0	6,0
— 0,7	— 0,3	6,0	6,3
0,0		Mittel	6,3
Grubengas unter 1 Atm. Druck.			
+ 2,2	+ 2,3	14,0	11,7
2,5	2,7	14,5	11,8
3,0	3,1	15,0	11,9
3,2	3,2	15,0	11,8
3,2	3,1	14,7	11,6
3,0	2,8	14,0	11,2
2,7	2,6	14,5	11,9
2,5		Mittel	11,7
Grubengas 1 Atm. Druck.			
+ 1,0	+ 0,9	12,2	11,3
0,8	0,9	12,8	11,9
1,0	1,0	12,5	11,5
1,0	1,0	12,6	11,6
1,0	1,0	12,6	11,6
1,0		Mittel	11,6

Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Atmosph. Luft 1 Atm. Druck.			
+ 2,0			
+ 2,2	+ 2,1	16,5	14,4
2,7	2,3	17,0	14,7
2,5	2,6	17,0	14,4
2,2	2,3	16,7	14,4
2,2	2,2	16,7	14,5
		Mittel	14,4
Atmosph. Luft 1 Atm. Druck.			
0,0			
+ 0,7	+ 0,4	14,7	14,3
+ 0,5	0,6	15,0	14,4
+ 0,7	0,6	15,0	14,4
+ 0,5	0,6	15,0	14,4
		Mittel	14,4
Atmosph. Luft 1 Atm. Druck.			
0,0			
+ 0,2	+ 0,1	14,5	14,4
0,2	0,2	14,7	14,5
0,5	0,3	14,7	14,4
0,5	0,5	15,0	14,5
		Mittel	14,45
Atmosph. Luft 1 Atm. Druck.			
0,0			
+ 0,2	+ 0,1	14,5	14,4
0,0	0,1	14,5	14,4
0,0	0,0	14,4	14,4
0,0	0,0	14,4	14,4
		Mittel	14,4

Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Stickoxydul 1 Atm. Druck.			
+ 3,0			
3,5	+ 3,2	15,0	11,8
3,7	3,6	15,5	11,9
3,7	3,7	15,7	12,0
3,7	3,6	15,7	12,1
3,5	3,5	15,5	12,0
3,5			
		Mittel	12,0
Oelbildendes Gas unter 1 Atm.			
+ 1,2			
1,2	+ 1,2	8,5	7,3
0,7	1,0	8,5	7,5
0,7	0,7	8,2	7,5
0,7	0,7	8,2	7,5
0,7	0,7	8,5	7,8
		Mittel	7,5
Kohlenoxydgas 1 Atm. Druck.			
0,0			
+ 0,2	+ 0,1	12,7	12,6
0,0	0,1	13,0	12,9
0,0	0,0	13,0	13,0
— 0,2	— 0,1	12,7	12,8
		Mittel	12,8
Kohlenoxydgas 9mm Druck.			
+ 0,5			
0,0	+ 0,25	15,5	15,25
— 0,5	— 0,25	15,2	15,45
— 0,5	— 0,5	15,2	15,70
— 0,5	— 0,5	15,0	15,50
		Mittel	15,5
Sauerstoff 1 Atm. Druck.			
0,0			
+ 0,2	+ 0,1	14,5	14,4
0,2	0,2	14,5	14,3
0,5	0,35	14,7	14,35
0,5	0,5	15,0	14,5
		Mittel	14,4
Cyangas 1 Atm. Druck.			
0,0			
+ 0,5	+ 0,25	12,0	11,75
+ 0,2	0,35	12,0	11,65
0,5	0,35	12,0	11,65
0,5	0,50	12,2	11,70
		Mittel	11,7

Stellt man die für atmosphärische Luft unter dem Druck von 1 Atmosphäre gefundenen Ablenkengen zusammen, so erhält man

14°,5, 14°,4, 14°,5, 14°,5, 14°,3, 14°,5, 14°,4, 14°,4, 14°,4, 14,45, 14°,4.

Im Mittel 14°,4.

Für alle übrigen Gase sind geringere Ablenkungen gefunden worden. Da aber bis zu 14°,4 die Ablenkungen den Stromintensitäten proportional sind und diese wieder den Erwärmungen der Säule, so verhalten sich die Wärmemengen, welche durch die verschiedenen Gase bei gleichem Drucke hindurchgehen, wie folgt:

Atmosphärische Luft	14,4	oder	100
Sauerstoff	14,4	»	100
Wasserstoff	13,9	»	96,5
Kohlensäure	13,0	»	90,3
Kohlenoxydgas	12,8	»	88,8
Stickoxydul	12,0	»	83,3
Grubengas	11,7	»	81,2
Cyangas	11,7	»	81,2
Oelbildendes Gas	7,5	»	52,1
Ammoniak	6,3	»	43,7.

Da das Sauerstoffgas genau denselben Werth wie atmosphärische Luft geliefert, so schien es überflüssig auch noch Stickgas zu untersuchen.

Für atmosphärische Luft war die Ablenkung unter dem Drucke von

$$8^{mm} = 15°,8$$
$$9^{mm} = 15°,8.$$

Diese Ablenkung ist der Stromintensität nicht mehr proportional, sondern entspricht einem Werthe von 16,2, den für 1° zwischen 0° bis 14° gleich 1 gesetzt. Nimmt man an, dafs die Durchstrahlung durch den leeren Raum dieselbe Ablenkung hervorbringen würde, so verhält sich die Wärme, welche durch den leeren Raum hindurchgeht, zu der durch die atmosphärische Luft unter dem Druck von 1 Atm. wie

$$16,2 : 14,4 = 100 : 88,88.$$

Um für dieses Verhältnifs eine gröfsere Sicherheit zu gewinnen, habe ich die Durchstrahlung durch die verdünnte Luft bestimmt, indem in die Leitung zum Galvanometer ein Draht eingeschaltet wurde, der einen beträchtlichen Widerstand bildete, damit die Ablenkungen geringer ausfielen und den Stromintensitäten proportional wurden. Bei den folgenden drei Bestimmungen befand sich die Luft unter 4^{mm} Druck. Unmittelbar vor oder nach einer jeden von ihnen wurde auch die Durchstrahlung durch atmosphärische Luft unter dem Druck einer Atmosphäre bestimmt. Die so zusammengehörigen Beobachtungen sind mit der gleichen Nummer bezeichnet.

No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
	Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.					Atmosph. Luft unter 4^{mm} Druck.			
I	+0,2	+0,35	11,2	10,85	Ia	0,0	−0,1	12,0	12,1
	+0,5	+0,5	11,7	11,2		−0,25	−0,1	12,0	12,1
	+0,5	+0,25	11,2	10,95		0,0	0,0	12,0	12,0
	0,0	0,0	11,0	11,0		0,0		Mittel	12,1
	0,0	0,0	11,0	11,0					
			Mittel	11,0					
II	0,0	+0,1	11,0	10,9	IIa	0,0	−0,1	12,0	12,1
	+0,25	+0,1	11,0	10,9		−0,25	−0,25	12,25	12,5
	0,0	0,0	11,0	11,0		−0,25	−0,1	12,5	12,6
	0,0	+0,1	11,0	10,9		0,0	0,0	12,5	12,5
	+0,25		Mittel	10,9		0,0		Mittel	12,4
III	0,0	0,0	11,0	11,0	IIIa	−1,75	−1,6	10,5	12,1
	0,0	0,0	11,0	11,0		−1,5	−1,5	11,25	12,75
	0,0	0,0	11,0	11,0		−1,5	−1,75	11,0	12,75
	0,0	0,0	12,0	12,0		−2,0	−1,75	11,0	12,75
	0,0		Mittel	11,2		−1,5	−1,5	11,0	12,5
						−1,5		Mittel	12,5

$Ia : I = 12,1 : 11,0 = 100 : 90,9.$

$IIa : II = 12,4 : 10,9 = 100 : 87,9.$

$IIIa : III = 12,5 : 11,2 = 100 : 89,5.$

Nach Beendigung der Beobachtungen Ia und IIa befand sich die Luft noch unter 10^{mm} Druck; nach der von IIIa unter 7^{mm}.

Das auf diese Weise gefundene Verhältnifs der Durchstrahlung durch den verdünnten Raum zu der durch die atmosphärische Luft unter 1 Atmosphäre stimmt so weit mit dem oben angeführten überein, dafs ich jenes für die Berechnung des Verhältnisses der Durchstrahlung der übrigen Gase zum leeren Raum zu Grunde gelegt habe. Danach gehen von 100 Strahlen, welche durch den leeren Raum gelangen, die folgenden Mengen durch die verschiedenen Gase, sämmtlich unter dem Druck einer Atmosphäre.

	Ablenkung		Strahlen
Leerer Raum	15°,8		
entsprechend	16 ,2	=	100
Atmosph. Luft	14 ,4		88,88
Sauerstoff	14 ,4		88,88
Wasserstoff	13 ,9		85,79
Kohlensäure	13 ,0		80,23
Kohlenoxyd	12 ,8		79,01
Stickoxydul	12 ,0		74,06
Grubengas	11 ,7		72,21
Cyangas	11 ,7		72,21
Oelbildendes Gas	7 ,5		46,29
Ammoniak	6 ,3		38,88.

Diese Werthe können zwar nicht als ganz zuverlässig angesehn werden, da Schwankungen in denselben durch unvollkommene Reinheit der Gase oder durch andere, kaum zu vermeidende Störungen leicht herbeigeführt werden können, sie zeigen indefs, wie bedeutend die Unterschiede sind, welche die vollkommen durchsichtigen Gase in Bezug auf ihr Vermögen die Wärme durchzulassen darbieten. Diefs auffallende Verhalten, das ich bereits ermittelt hatte, bevor ich den ersten Theil dieser Abhandlung »über die Leitung der Wärme« der Akademie vorlegte, veranlafste mich die Durchstrahlung durch die Gase zu einer besonderen Untersuchung zu machen und zunächst zu ermitteln, ob ähnliche Verschiedenheiten auch bei Anwendung einer anderen Wärmequelle sich zeigen.

Eine Gasflamme als Wärmequelle.

Zunächst wünschte ich eine Wärmequelle von höherer Temperatur anzuwenden, hierfür konnte der in Fig. 2 Taf. V abgebildete Apparat nicht benutzt werden. Ich war deshalb genöthigt die Gase in einer an beiden Enden durch Platten verschlossenen Röhre anzuwenden. Indem ich diese Methode prüfte, hatte ich Gelegenheit einige Beobachtungen zu machen, die wahrscheinlich auch von Andern schon gemacht worden sind, die ich indefs nirgend erwähnt gefunden habe.

Einfluſs der Röhrenwand.

Läſst man nämlich die von einer Wärmequelle kommenden Strahlen, ohne daſs sie durch irgend eine Röhre gegangen sind, auf eine Thermosäule einwirken, so erhält man stets eine geringere Ablenkung der Nadel als wenn die Strahlen, bei unveränderter Wärmequelle und unveränderter Entfernung von der Thermosäule, durch eine an beiden Enden offene, d h. durch keine Art von Platten verschlossene Röhre gehen. Die vermehrte Wirkung rührt offenbar daher, daſs von der inneren Wand der Röhre Strahlen reflectirt werden, so daſs nicht nur die direct von der Wärmequelle kommenden, sondern auch die schräg in die Röhre einfallenden und von dieser reflectirten Strahlen die Säule treffen. Selbst wenn die Röhre innen geschwärzt wurde, oder wenn, wie es bei den folgenden Versuchen gewöhnlich der Fall war, die innere Wand mit einem schwarzen, rauhen, nicht glänzenden Papier ausgekleidet wurde, war die Wirkung ebenfalls stärker als ohne Röhre, wiewohl die Verstärkung nicht so bedeutend war, wie wenn die Glaswand ohne jenen Ueberzug blieb.

Man kann den Einfluſs der Röhre zwar dadurch geringer machen, daſs man Diaphragmen einsetzt, welche die Bestrahlung der inneren Wand hindern, ihn ganz zu vermeiden, ist mir nicht gelungen, da die Ränder der Diaphragmen gleichfalls Wärme reflectiren. Von welcher Be-

deutung übrigens die Wirkung der Röhrenwand für die Ermittlung der Diathermansie der Gase ist, geht am besten aus den folgenden Versuchen hervor.

Für diese Versuche wurde als Wärmequelle eine, von einem Glascylinder umgebene starke Gasflamme mit doppeltem Luftzuge benutzt. Dieselbe war mit einem kleinen parabolischen Metallspiegel versehn, der die Strahlen der Lampe so reflectirte, dafs sie in eine 1 Meter lange Glasröhre gelangten, die einen inneren Durchmesser von 35^{mm} hatte, an deren entgegengesetztem Ende die oben erwähnte thermo-elektrische Säule sich befand. Zwischen der Röhre und der Lampe, und zwar zunächst der letzteren, war ein Schirm aus zwei 12^{mm} von einander entfernten Metallplatten angebracht, der, wenn die Bestrahlung der Säule stattfinden sollte, entfernt, und sobald diese beendet war, wieder an seine Stelle gebracht wurde. Zwischen diesem Schirm und der Röhre war noch ein zweiter ähnlicher Schirm aufgestellt, der eine Oeffnung von 30^{mm} im Quadrat hatte, deren Mittelpunkt in der Verlängerung der Röhrenaxe lag. Dieser Schirm, der stets an seiner Stelle blieb, hielt, nachdem jener entfernt worden war, die Strahlen der Lampe von der äufseren Wand der Röhre ab. Aufserdem war noch zunächst der Thermosäule, zwischen dieser und der Röhre, ein ähnlicher Schirm mit gleicher Oeffnung aufgestellt, der alle von aufsen auf die Säule fallenden Strahlen abzuhalten bestimmt war.

Als mit Anwendung dieser Vorrichtung die Strahlen durch die an beiden Enden offene, auf ihrer inneren Seite mit rauhem schwarzen Papier ausgekleidete Röhre gingen, betrug der Ausschlag der Nadel 24°,7, entsprechend 32,2 Einheiten. Wurde darauf die Röhre entfernt, so gab die Nadel einen Ausschlag von nur 10°, entsprechend 10. Gingen, nachdem die Röhre entfernt war, die Strahlen durch zwei 4^{mm} dicke Glasplatten, die in der Entfernung von einander angebracht waren, in welcher sie sich befanden, wenn sie die Röhre verschlossen, so betrug der Ausschlag der Nadel nur 1° bis 2°. War dagegen die innen geschwärzte Röhre, so soll die mit schwarzem Papier ausgekleidete künftig ge-

nannt werden, zwischen den Glasplatten befindlich, so stieg die Ablenkung auf 12°,6, entsprechend 12,6. War die mit den Glasplatten versehene Röhre innen nicht geschwärzt, so stieg die Ablenkung auf 64°, entsprechend 320.

Es geht hieraus hervor, wie verschieden die Untersuchungen über den Durchgang der Wärmestrahlen ausfallen müssen, je nachdem die Röhren beschaffen sind, in denen die Gase angewandt werden.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie die strahlende Wärme bietet bekanntlich auch das Licht. Geht dasselbe durch eine Röhre, so bringt es eine viel stärkere Beleuchtung hervor, als wenn die Röhre nicht vorhanden ist. Diese auf wiederholte Reflexion an der inneren Röhrenwand beruhende Erscheinung tritt besonders schön bei der Beleuchtung des sogenannten flüssigen Strahles hervor. Selbst aber wenn die Röhre innen mit schwarzem Papier ausgekleidet ist, so bewirkt sie, wie ich mich überzeugt habe, noch eine sehr auffallende, wenn auch nicht so intensive Verstärkung der Beleuchtung wie die nicht geschwärzte Röhre.

Um bei dem Durchgange der Wärmestrahlen den Einfluſs der Röhrenwand besser kennen zu lernen, habe ich für jedes der untersuchten Gase die Durchstrahlung sowohl mit der innen geschwärzten, oder vielmehr mit schwarzen Papier ausgekleideten als auch mit der nicht geschwärzten Röhre untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zur leichtern Uebersicht einander gegenübergestellt.

Da sich die angewandte Gasflamme nicht immer von ganz gleicher Intensität herstellen lieſs, so ist die Durchstrahlung für jedes einzelne Gas mit der durch atmosphärische Luft in der Weise verglichen, daſs beide unmittelbar hintereinander untersucht wurden. Das Verhältniſs zwischen beiden ist in der Tabelle für jedes Gas hinzugefügt.

Bei allen Versuchen war die Röhre dieselbe, und ebenso auch die sie verschlieſsenden Glasplatten. Im Uebrigen ist bei diesen Bestimmungen auf die S. 518 angegebene Weise verfahren, indem aus der Ruhelage der Nadel vor und nach

jeder Ablenkung das Mittel genommen und von der beobachteten Ablenkung subtrahirt wurde. Die Mittel von vier solchen Bestimmungen für atmosphärische Luft und von ebensovielen für die zu untersuchende Gasart, liefern das Verhältnifs der Durchstrahlung zwischen diesen beiden.

Die Darstellung der Gase fand auch hier wie bei den Versuchen über die Leitung statt.

Durchlassung der Wärme einer Gasflamme.

Geschwärzte Röhre.					Nichtgeschwärzte Röhre.				
No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
			Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.						
I	+ 0,5	+ 0,6	13,2	12,6	I	+ 0,5	+ 0,6	62,5	61,9
	+ 0,7	0,7	13,5	12,8		+ 0,7	0,7	63,0	62,3
	0,7	0,7	13,2	12,5		0,7	0,7	62,7	62,0
	0,7	0,7	13,5	12,8		0,5	0,7	63,0	62,4
	0,7					0,6			
			Mittel	12,67				Mittel	62,15
			entsprechend	12,67				entsprechend	273
			unter 4mm Druck.						
Ia	+ 0,5	+ 0,25	13,5	13,25	Ia	+ 0,5	+ 0,5	64,5	64,0
	0,0	0,25	13,2	13,0		0,5	0,5	64,5	64,0
	+ 0,5	0,50	13,5	13,0		0,5	0,5	64,5	64,0
	0,5	0,50	13,5	13,0		0,5	0,5	64,5	64,0
	0,5					0,5			
			Mittel	13,0				Mittel	64,0
			entsprechend	13,0				entsprechend	320,0
I : Ia = 12,67 : 13,0 = 100 : 102,60					I : Ia = 273 : 320 = 100 : 117,21				
			Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.						
II	— 0,5	— 0,25	12,5	12,75	II	+ 0,5	+ 0,5	61,0	60,5
	0,0	— 0,1	12,7	12,8		+ 0,5	0,6	61,0	60,4
	— 0,2	— 0,6	12,2	12,8		+ 0,7	0,85	61,2	60,35
	— 1,0	— 1,0	12,0	13,0		+ 1,0	1,0	61,5	60,5
	— 1,0					1,0			
			Mittel	12,8				Mittel	60,45
			entsprechend	12,8				entsprechend	236,9

No.	Ruhelage der Nadel	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
	Atm. Luft unter 6mm Druck			
II a	0,0	— 0,1	13,0	13,1
	— 0,25	— 0,25	12,75	13,0
	— 0,25	— 0,3	12,75	13,1
	— 0,5	— 0,5	12,5	13,0
	— 0,5			
			Mittel	31,1
			entsprechend	13,1
II : II a : = 12,8 : 13,1 = 100 : 102,3				
	unter 8mm Druck			
II a	+ 0,2	+ 0,35	62,7	62,35
	+ 0,5	0,5	62,7	62,2
	0,5	0,5	62,7	62,2
	0,5	0,5	63,0	62,5
	0,5			
			Mittel	62,3
			entsprechend	277,0
II : II a = 236 : 277 = 100 : 117,37				
	Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck			
III[1])	0,0	+ 0,0	11,0	11,0
	0,0	0,25	11,2	11,0
	+ 0,5	0,5	11,5	11,0
	+ 0,5	0,5	11,5	11,0
	+ 0,5			
			Mittel	11,0
			entsprechend	11,0
III	+ 2,0	+ 1,5	59,5	58,0
	1,0	1,0	59,0	58,0
	1,0	1,25	59,25	58,0
	1,5	1,5	59,5	58,0
	1,5			
			Mittel	58,0
			entsprechend	193,0
	Sauerstoff unter 1 Atm.			
III a	+ 0,5	+ 0,3	11,5	11,2
	+ 0,2	+ 0,1	11,0	10,9
	0,0	0,0	11,0	11,0
	0,0	+ 0,1	11,0	10,9
	+ 0,2			
			Mittel	11,0
			entsprechend	11,0
III : III a = 11,0 : 11,0 = 100 : 100				
III a	+ 1	+ 1,1	59,0	57,9
	1,25	1,0	59,25	58,25
	0,75	0,8	58,75	57,9
	1,0	0,5	58,5	58
	0,0			
			Mittel	58,0
			entsprechend	193,0
III : III a = 193 : 193 = 100 : 100				
	Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.			
IV	+ 0,5	+ 0,5	16,7	16,2
	0,5	+ 0,6	16,7	16,1
	0,7	0,7	16,7	16,0
	0,7	0,7	17,0	16,3
	0,7			
			Mittel	16,15
			entsprechend	17,40
IV	+ 0,5	+ 0,75	61,0	60,25
	+ 1,0	1,0	61,2	60,2
	1,0	1,0	61,2	60,2
	1,0	1,0	61,2	60,2
	1,0			
			Mittel	60,2
			entsprechend	230,0

1) Bei dieser Bestimmung war ein gröfserer Widerstand in den Schliefsungsdraht der Thermosäule eingeschaltet.

No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
			Wasserstoff unter 1 Atm. Druck.						
IV*a*	+ 0,7	+ 0,6	16,7	16,1	IV*a*	+ 1,0	+ 0,85	61,0	60,15
	0,5	0,5	16,5	16,0		0,7	+ 0,85	61,0	60,15
	0,5	0,5	16,7	16,2		1,0	+ 0,85	60,7	59,85
	0,5	0,5	16,5	16,0		0,7	0,70	60,5	59,8
	0,5					0,7			
			Mittel	16,07				Mittel	60,0
			entsprechend	17,2				entsprechend	226,0
IV : IV*a* = 17,4 : 17,2 = 100 : 98,85					IV : IV*a* = 230 : 226 = 100 : 98,26				
			Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.						
V	− 1,2	− 1,1	17,7	18,8	V	+ 0,5	+ 0,6	61,0	60,4
	− 1,0	− 0,8	18,0	18,8		+ 0,7	+ 0,6	61,0	60,4
	0,7	− 0,6	18,2	18,8		0,5	0,5	61,2	60,7
	0,5	− 0,5	18,5	19,0		0,5	0,5	61,2	60,7
	0,5					0,5			
			Mittel	18,8				Mittel	60,55
			entsprechend	22,1				entsprechend	238,0
			Kohlensäure unter 1 Atm. Druck.						
V*a*	− 0,5	− 0,35	17,7	18,0	V*a*	+ 0,2	+ 0,35	60,0	59,65
	− 0,2	− 0,35	17,7	18,0		0,5	0,5	60,2	59,7
	− 0,5	− 0,25	17,7	17,95		0,5	0,6	60,2	59,6
	0,0	− 0,0	18,0	18,0		0,7	0,7	60,2	59,5
	0,0					0,7			
			Mittel	18,0				Mittel	59,6
			entsprechend	20,8				entsprechend	218,0
V : V*a* = 22,1 : 20,8 = 100 : 94,11					V : V*a* = 238 : 218 = 100 : 91,59				
			Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.						
VI	0	0,0	23,75	23,76	VI	+ 0,7	+ 1,0	63,0	62,0
	0	+ 0,1	24,0	23,9		+ 1,2	1,2	63,0	61,8
	+ 0,2	0,1	24,2	24,1		1,2	1,2	63,0	61,8
	0	0,0	24,0	24,0		1,2	1,2	63,0	61,8
	0					1,2			
			Mittel	23,9				Mittel	61,8
			entsprechend	30,8				entsprechend	265,0

No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Kohlenoxydgas unter 1 Atm. Druck.									
VI*a*	+ 0,2	+ 0,2	23,0	22,8	VI*a*	0,0	+ 0,25	60,25	60,0
	0,2	0,2	23,0	22,8		+ 0,5	+ 0,50	60,3	59,8
	0,2	0,1	23,0	22,9		0,5	0,75	60,75	60,0
	0,0	0,0	22,5	22,5		1,0	0,85	60,75	59,9
			Mittel	22,75		0,7		Mittel	59,9
			entsprechend	29,00				entsprechend	224,0
VI : VI*a* = 30,8 : 29,0 = 100 : 94,15					VI : VI*a* = 265 : 224 = 100 : 84,52				
Atmoph. Luft unter 1 Atmosph. Druck.									
VII	+ 0,7	+ 0,7	16,7	16,0	VII	— 0,5	— 0,35	60,5	60,85
	0,7	0,6	16,7	16,1		— 0,2	— 0,2	60,7	60,9
	0,5	0,5	16,5	16,0		— 0,2	— 0,2	60,7	60,9
	0,5	0,5	16,5	16,0		— 0,2	— 0,2	60,7	60,9
	0,5					— 0,2			
			Mittel	16,0				Mittel	60,9
			entsprechend	17,1				entsprechend	245,0
Stickoxydul unter 1 Atm.									
VII*a*	+ 0,5	+ 0,35	15,2	14,85	VII*a*	0,0	+ 0,25	60,0	59,75
	0,2	0,1	15,2	15,1		+ 0,5	+ 0,6	60:2	59,6
	0,0	0,0	15,2	15,2		+ 0,7	+ 0,7	60,5	58,8
	0,0	0,0	15,2	15,2		0,7	+ 0,7	60,7	60,0
	0,0					0,7			
			Mittel	15,1				Mittel	59,5
			entsprechend	15,4				entsprechend	217
VII : VII*a* = 17,1 : 15,4 = 100 : 90,05					VII : VII*a* = 245 : 217 = 100 : 88,57				
Atmosphär. Luft unter 1 Atm. Druck.									
VIII	0	0	22,5	22,5	VIII	+ 0,75	0,85	65,2	64,35
	0	0	22,7	22,7		+ 1,0	1,0	65,2	64,2
	0	+ 0,1	23,0	22,8		1,0	1,1	65,2	64,1
	+ 0,2	+ 0,35	23,0	22,65		1,2	1,2	65,5	64,3
	+ 0,5					1,2			
			Mittel	22,7				Mittel	64,2
			entsprechend	29,0				entsprechend	326,0

No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
			Grubengas unter 1 Atm. Druck.						
VIII*a*	0	0	22,5	22,5	VIII*a*	+ 1,0	+ 1,25	64,0	62,75
	0					1,5			
	+ 0,2	+ 0,1	22,5	22,4		1,5	1,5	64,5	63,0
	0,5	0,35	22,7	22,35		1,7	1,6	64,5	62,9
	0,5	0,5	22,7	22,2		1,5	1,6	64,7	63,1
			Mittel	22,35				Mittel	62,95
			entsprechend	28,5				entsprechend	293
VIII : VIII*a* = 29,0 : 28,5 = 100 : 98,27					VIII : VIII*a* = 326 : 293 = 100 : 89,87				
			Atmosphär. Luft unter 1 Atm. Druck.						
IX	0	0	18,0	18,0	IX	+ 0,5	+ 0,6	62,5	61,9
	0	0	18,2	18,2		0,7	0,7	63,0	62,3
	0	0	18,2	18,2		0,7	0,7	62,7	62,0
	0	0	18,2	18,2		0,5	0,6	63,0	62,4
	0					0,7			
			Mittel	18,15				Mittel	62,15
			entsprechend	21,0				entsprechend	273,0
			Oelbildendes Gas unter 1 Atm. Druck.						
IX*a*	0	− 0,1	14,0	14,1	IX*a*	+ 0,5	+ 0,5	58,5	58,0
	− 0,2	− 0,2	13,7	13,9		0,5	0,5	58,5	58,0
	− 0,2	− 0,1	13,5	13,6		0,5	0,5	58,2	57,7
	0	0	13,7	13,7		0,5	0,5	58,2	57,7
	0					0,5			
			Mittel	13,8				Mittel	57,85
			entsprechend	13,8				entsprechend	192,0
IX : IX*a* = 21,0 : 13,8 = 100 : 65,71					IX : IX*a* = 273 : 192 = 100 : 70,33				
			Atmosphär. Luft unter 1 Atm. Druck.						
X	+ 1,0	+ 1,1	27,5	26,4	X	+ 0,75	+ 0,6	65,0	64,4
	+ 1,2	+ 0,6	27,0	26,4		0,5	0,25	65,0	64,75
	0	0	26,2	26,2		0,0	0,25	64,7	64,45
	0	0	26,5	26,5		0,5	0,5	64,7	64,2
	0					0,5			
			Mit.el	26,4				Mittel	64,45
			entsprechend	35,8				entsprechend	334,0

No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Oelbildendes Gas unter 1 Atm. Druck.									
X a	+ 0,25	+ 0,12	20,0	19,9	X a	− 1,0	− 1,1	60,0	61,1
	0	0,25	20,5	20,25		− 1,2	− 0,6	60,2	60,8
	+ 0,5	0,5	20,5	20,0		0	0	60,75	60,75
	0,5	0,4	20,25	19,85		0	0	60.75	60,75
	0,5					0			
			Mittel	20,0				Mittel	60,6
			entsprechend	24,0				entsprechend	239,0
X : X a = 35,8 : 24,0 = 100 : 67,03					X : X a = 334 : 239 = 100 : 71,55				
Atmosphär. Luft unter 1 Atm. Druck.									
XI	+ 0,7	+ 0,85	18,0	17,15	XI	0	+ 0,25	62,0	61,75
	+ 1,0	0,75	17,7	17,0		+ 0,5	0,5	62,5	62,0
	+ 0,5	0,50	17,7	17,2		0,5	0,5	62,2	61,7
	0,5	0,5	17,5	17,0		0,5	0,5	62,2	61,7
	0,5					0,5			
			Mittel	17,1				Mittel	61,8
			entsprechend	19,3				entsprechend	265,0
Ammoniak unter 1 Atm. Druck.									
XI a	0,	+ 0,25	11,7	11,45	XI a	+ 0,5	+ 0,6	56,5	55,9
	+ 0,5	0,6	12,0	11,4		0,7	0,7	56,7	56,0
	0,7	0,7	12,2	11,5		0,7	0,7	56,5	55,8
	0,7	0,7	12,2	11,5		0,7	0,7	56,7	56,0
	0,7					0,7			
			Mittel	11,5				Mittel	55,9
			entsprechend	11,5				entsprechend	224,0
XI : XI a = 19,3 : 11,5 = 100 : 59,58					XI : XI a = 265 : 224 = 100 : 84,52				

Das Verhältnifs der Durchstrahlung durch die verschiedenen Gase ist hiernach folgendes.

	Geschwärzte Röhre	Nicht geschwärzte Röhre
Atmosph. Luft unter 1 Atm.	100	100
desgl. » 4^{mm}	102,6	117,21
desgl. » 6^{mm}	102,3	
desgl. » 8^{mm}		117,37

			Geschwärzte Röhre	Nicht geschwärzte Röhre
Sauerstoff	unter	1 Atm.	100	100
Wasserstoff	»	»	98,85	98,26
Kohlensäure	»	»	94,11	91,59
Kohlenoxydgas	»	»	94,15	84,52
Stickoxydulgas	»	»	90,05	88,57
Grubengas	»	»	98,27	89,87
Oelbildendes Gas	»	»	65,71 67,03	70,33 71,55
Ammoniak [1])	»	»	59,58	84,52.

Nachdem das Sauerstoffgas dieselben Werthe wie die atmosphärische Luft geliefert hatte, schien es überflüssig auch noch Stickgas zu untersuchen.

Die grofse Verschiedenheit der Durchstrahlung durch den verdünnten Raum, je nachdem sie in der geschwärzten oder in der nicht geschwärzten Röhre untersucht wird, veranlafste mich, dieselbe noch ein Mal zu bestimmen, und zwar für die nicht geschwärzte Röhre in der Weise, dafs die Ablenkungen geringer ausfielen als früher, was dadurch erreicht wurde, dafs der Spiegel, mit welchem die Lampe versehen war, beseitigt und die Lampe selbst in gröfsere Entfernungen gebracht wurde. Es schien mir nämlich nicht unmöglich, dafs die den Ablenkungen entsprechenden Werthe des Galvanometers, welche für die gröfseren Ablenkungen sich nicht mit eben der Schärfe feststellen lassen wie für die geringeren, die grofse Verschiedenheit in der Durchlassung durch den verdünnten und durch den mit atmosphärischer Luft unter 1 Atmosphäre Druck erfüllten Raum herbeigeführt haben könnten. Bei der geschwärzten Röhre war es nicht möglich den Spiegel zu entbehren, daher wurde, um eine geringere Ablenkung zu erhalten, der Widerstand des zum Galvanometer führenden Drahtes vermehrt. Auf diese Weise sind die folgenden Ablenkungen erhalten.

1) Da die Füllung der Röhre mit Ammoniak ohne Anwendung der Luftpumpe geschehen mufste, so ist es nicht unmöglich, dafs noch kleine Mengen von atmosphärischer Luft zurückgeblieben sind, denn bei dem Hindurchleiten des Gases durch ein 35^{mm} weites Rohr hält es sehr schwer die Luft vollständig zu verdrängen. Cyangas habe ich deshalb gar nicht untersucht.

Geschwärzte Röhre.					Nicht geschwärzte Röhre.				
No.	Ruhelage der Nadel	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Atmosph. Luft unter 1 Atm. Druck.									
I	0,0	0,0	11,0	11,0	I	+0,75	+1,75	28,25	26,50
	0,0	+0,25	11,25	11,0		+2,0	+2,0	28,75	26,75
	+0,5	+0,5	11,5	11,0		+2,0	+1,75	28,50	26,75
	+0,5	+0,5	11,5	11,0		+1,75	+1,75	28,50	27,75
	+0,5					+2,0			
			Mittel	11,0				Mittel	26,70
			entsprechend	11,0				entsprechend	36,3
unter 4mm Druck.					**unter 9mm Druck.**				
Ia	+0.5	+0,5	12,0	11,5	Ia	0,0	0,0	29,0	29,0
	+0,5	+0,5	11,75	11,25		0,0	−0,1	29,0	29,1
	+0,5	+0,5	12,0	11,5		−0,2	−0,2	29,0	29,2
	+0,5	+0,5	12,0	11,5		−0,2	−0,2	29,0	29,2
	+0,5					−0,2			
			Mittel	11,5				Mittel	29,1
			entsprechend	11,5				entsprechend	41,2
I : Ia = 11,0 : 11,5 = 100 : 103,8					I : Ia = 36,3 : 41,2 = 100 : 113,5				
unter 1 Atm. Druck.									
II	−1,0	−1,0	13,0	14,0					
	−1,0	−1,0	13,0	14,0					
	−1,0	−1,0	13,0	14,0					
	−1,0	−1,0	13,0	14,0					
	−1,0								
			Mittel	14,0					
			entsprechend	14,0					
unter 6mm Druck.									
IIa	−1,5	−1,5	14,7	16,2					
	−1,5	−1,5	14,7	16,2					
	−1,5	−1,5	14,5	16,0					
	−1,5	−1,5	15,0	16,5					
	−1,5								
			Mittel	16,2					
			entsprechend	16,4					
II : IIa = 14 : 16,4 = 100 : 117,1									

No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	No.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
						unter 1 Atm. Druck.			
					III	0,0	+0,1	11,7	11,6
						+0,2	+0,2	11,5	11,3
						+0,2	+0,1	11,5	11,4
						+0,0	+0,1	11,5	11,4
						+0,2			
								Mittel	11,4
								entsprechend	11,4
						unter 6mm Druck.			
					IIIa	0,0	0,0	12,7	12,7
						0,0	0,0	13,0	13,0
						0,0	0,0	13,0	13,0
						0,0	0,0	13,2	13,2
						0,0			
								Mittel	13,2
								entsprechend	13,2
					III : IIIa = 11,4 : 13,2 = 100 : 113,2				

Da bei diesen Bestimmungen ähnliche Verschiedenheiten wie die oben erwähnten erhalten worden, so habe ich für die Berechnung des Verhältnisses der Durchstrahlung durch den leeren Raum und durch die verschiedenen Gase die früher gefundenen und S. 535 zusammengestellten Werthe zu Grunde gelegt, indem ich angenommen, dafs wenn 100 Strahlen durch die atmosphärische Luft von 1 Amosphäre Druck gehn, bei Anwendung der geschwärzten Röhre 102,5, der nicht geschwärzten Röhre 117,3, durch den leeren Raum gehen. Danach gehen von 100 Strahlen, welche von einer Gasflamme durch den leeren Raum gelangen, die folgenden Mengen durch die verschiedenen unter dem Druck von einer Atmosphäre befindlichen Gase.

	Geschwärzte Röhre.	Nicht geschwärzte Röhre.
Leerer Raum	100	100
Atm. Luft	97,56	85,25
Sauerstoff	97,56	85,25

	Geschwärzte Röhre	Nicht geschwärzte Röhre
Wasserstoff	96,43	83,77
Kohlensäure	91,81	78,08
Kohlenoxydgas	91,85	72,05
Stickoxydulgas	87,85	75,50
Grubengas	95,87	76,61
Oelbildendes Gas	64,10	59,96
	65,39	60,99
Ammoniak	58,12	55,00

Einfluſs der Wasserdämpfe auf die Durchstrahlung.

Obgleich mit Bestimmtheit vorauszusehen war, daſs die geringe Menge von Wasserdampf, welche die Luft bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermag (bei 16° C. noch nicht 2 Proc. ihres Volumens) von keinem Einfluſs auf die Durchstrahlung seyn könne, so schien es mir doch wünschenswerth, durch Versuche festzustellen, daſs diese Voraussetzung zutreffe. Zu dem Ende habe ich die Durchstrahlung durch ganz trockne, und ganz mit Wasserdampf gesättigte Luft mit einander verglichen. Hierzu wurde die Luft durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet und mittelst eines Aspirators in so groſser Menge durch die nicht geschwärzte Röhre hindurchgezogen, daſs alle vorher in der Röhre vorhanden gewesene Luft als verdrängt betrachtet werden konnte. Nachdem dann die Durchstrahlung bestimmt war, wurde die Luft mittelst der Luftpumpe entfernt, und neue Luft eingeleitet, die langsam und in kleinen Blasen durch Wasser hindurchging, bevor sie in die Röhre eintrat. Diese Luft wurde dann wieder mit der Luftpumpe entfernt und darauf eine neue Quantität unter denselben Umständen eingelassen. Nachdem so dreimal hintereinander feuchte Luft eingetreten war, konnte angenommen werden, daſs die ganze Menge der in der Röhre enthaltenen Luft bei der vorhandenen Temperatur von 16° C. und bei 764,6^{mm} Barometerstand, mit Wasserdampf gesättigt war.

In ganz ähnlicher Weise wurde auch in dem oben

S. 516 beschriebenen Apparate die trockne und mit Wasserdampf gesättigte Luft auf ihr Vermögen die Wärmestrahlen von 100° C. durchzulassen untersucht. Dabei wurden erhalten.

Trockne Luft.				Mit Wasserdampf gesättigte Luft.			
Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.	Ruhelage der Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenk.	Differenz.
Bei Anwendung der Gaslampe.							
0,0		11,5	11,75	— 1,5		10,75	12,1
— 0,5	— 0,25	11,5	11,75	— 1,25	— 1,35	10,5	11,75
0,0	— 0,25	12,0	12,0	— 1,25	— 1,25	10,75	12,0
0,0	0,0	12,0	12,0	— 1,25	— 1,25	10,5	11,75
0,0	0,0			— 1,25	— 1,25		
		Mittel	12,0			Mittel	12,0
Bei Anwendung der Wärmequelle von 100° C.							
0,0		12,5		+ 0,5	+ 0,5	13,25	12,75
0,0		12,75		+ 0,5	+ 0,5	13,25	12,75
0,0		12,5		+ 0,5	+ 0,5	13,0	12,5
0,0		12,5		+ 0,5	+ 0,75	13,5	12,75
				+ 1,0			
	Mittel	12,5				Mittel	12,6

Diese Versuche zeigen, dafs der bei 16° C. in der Luft vorhandene Wasserdampf keinen merkbaren Einfluſs auf die Durchstrahlung ausübt. Dafs ein solcher Einfluſs hervortreten wird, sobald ein Theil der Dämpfe sich als Nebel ausscheidet, ist sehr wahrscheinlich.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Durchstrahlung durch die atmosphärische Luft unter 1 Atmosphäre Druck in der geschwärzten Röhre stimmt mit der, welche Hr. Dr. Franz unter gleichen Umständen gefunden hat. Weniger vollständig ist dagegen die Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Dr. Franz für Wasserstoff und Kohlensäure. Bei Anwendung der nicht geschwärzten Röhre zeigen sich bei allen Gasen grofse Abweichungen von den mit der geschwärzten Röhre er-

haltenen Werthen. Welches aber auch die Beschaffenheit der Röhrenwand seyn mochte, so fiel doch der Durchgang der Wärme durch Oelbildendes- und durch Ammoniakgas für die Strahlen, welche von der Gasflamme kommen, wie für die von kochendem Wasser, geringer als durch die übrigen Gase aus.

Dafs das Verhältnifs der Durchstrahlung bei Anwendung der verschiedenen Röhrenwände nicht dasselbe bleibt, kann, wie mir scheint, nur darin seinen Grund haben, dafs die vom Glase reflectirten Strahlen von den verschiedenen Gasen in anderen Verhältnissen durchgelassen werden als die von dem schwarzen Papier zurückgeworfenen, ähnlich wie Hr. Knoblauch [1]) gefunden hat, dafs die von verschiedenen Flächen reflectirten Strahlen sich verschieden verhalten in Bezug auf ihren Durchgang durch gewisse feste Substanzen.

Nachdem sich die Abhängigkeit der Durchstrahlung von der Beschaffenheit der Röhrenwand bei diesen Versuchen herausgestellt hatte, kam ich auf den Gedanken, dafs vielleicht auch bei den Zahlen, welche für die Durchlassung der Strahlen von kochendem Wasser mit dem oben S. 516 beschriebenen Apparate gefunden worden, die innere Wand von Einflufs gewesen seyn könnte. Zwar konnten unmöglich von der verticalen Wand des Gefäfses *AB* Fig. 2 Strahlen so reflectirt worden seyn, dafs sie auf die Thermosäule fielen. Nur von dem engen in dem Kork befindlichen Theile *qz* dieses Gefäfses war diefs möglich, indefs ist dieses Stück nur 30^{mm} lang, und die Reflexion von der Wand desselben gegen die Säule konnte nur unter einem sehr grofsen Winkel stattfinden, dennoch schien es mir nothwendig zu untersuchen, ob diese Reflexion einen Einflufs übe oder nicht. Es wurde zu dem Ende die Durchstrahlung für atmosphärische Luft unter dem Druck der Atmosphäre mittelst dieses Apparates von Neuem bestimmt, indem in jenem engen Theile *qz* eine dicht anliegende Röhre aus schwarzem, rauhen Papier von 30^{mm} Länge eingefügt wurde.

1) Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 595.

Diese Röhre war an einem Faden befestigt, der durch den Tubulus *D* ging, und mittelst des in diesem befindlichen Korkes festgehalten wurde. Nachdem die Beobachtung beendet war, wurde mit Hülfe jenes Fadens, nach Entfernung des Korkes *D*, die Röhre von Papier in die Höhe gezogen und durch den Tubulus *D* aus dem Apparate entfernt, worauf, nachdem der Kork wieder eingesetzt war, die Durchstrahlung von Neuem bestimmt wurde. Auf diese Weise blieb der Apparat für die neue Bestimmung ganz unverändert, hätte man ihn, um die Papierröhre zu entfernen, auseinander nehmen müssen, so wäre er möglicher Weise nicht wieder genau in seine frühere Stellung gekommen, und dann wäre es zweifelhaft geblieben, ob die verschiedenen Werthe, welche, wie der folgende Versuch zeigt, in beiden Fällen erhalten wurden, dem Einflusse der veränderten Stellung des Apparates oder der Papierröhre zuzuschreiben waren. Es wurde nämlich für die Durchstrahlung der Luft erhalten.

Bei Anwendung der Papierröhre.

Ruhelage d. Nadel.	Mittel.	Beobachtete Ablenkung.	Differenz.
+ 1,0			
0,7	+ 0,85	13,2	12,35
1,0	0,85	13,2	12,35
1,0	1,0	13,5	12,50
1,0	1,0	13,5	12,50
		Mittel	12,4.

Ohne Papierröhre.

0,0			
+ 0,2	+ 0,1	14,0	13,9
0,2	+ 0,2	14,0	13,8
0,2	+ 0,2	14,2	14,0
0,2	+ 0,2	14,2	14,0
		Mittel	14,0.

Hieraus geht hervor, dafs die Beschaffenheit der Wand dieser kurzen Röhre einen nicht unbedeutenden Einfluſs

übte. Es ist deshalb selbst mit diesem Apparat nicht möglich den Einfluſs der Röhrenwand zu vermeiden, und das Durchstrahlungsvermögen frei von solchen störenden Einflüssen zu bestimmen. Die gefundenen Werthe lassen aber jedenfalls den Schluſs zu, daſs die Durchlassung der Wärme je nach der Quelle, von welcher sie kommt, in verschiedenen Verhältnissen durch die verschiedenen Gase stattfindet, und daſs namentlich die Strahlen der bis 100° C. erwärmten Glaswand viel gröſsere Unterschiede bei ihrem Durchgange darbieten, als die, welche von der Gasflamme kommen. Ob die Verhältnisse ähnlich bleiben würden, wenn der Einfluſs der Röhrenwand vermieden werden könnte, muſs dahingestellt bleiben. Ueber den Einfluſs, welchen die Beschaffenheit der Wand bei Anwendung einer und derselben Wärmequelle auf die Durchstrahlung ausübt, der eine wichtige Rolle bei der Verbreitung der Wärme in den uns umgebenden Schichten unserer Atmosphäre spielt, beabsichtige ich fernere Versuche auszuführen.

Als ich die Versuche über die Durchstrahlung begann, hoffte ich, daſs es mir gelingen würde, mit Hülfe derselben das Verhältniſs des Leitungsvermögens der verschiedenen Gase festzustellen. Wenn nämlich die Erwärmung, welche das Thermometer in einem von oben erwärmten Gase erfährt, nur durch Strahlung und durch Leitung hervorgebracht würde, und das Verhältniſs wäre bekannt in welchem die Erwärmung durch Strahlung allein in den verschiedenen Gasen erfolgt, so wäre dadurch auch das Verhältniſs gegeben, in welchem die Leitung in denselben stattfindet. Allein es ist, wie schon erwähnt, unmöglich die Durchstrahlung unabhängig von den störenden Einflüssen der Gefäſswände zu bestimmen, und da dieser Einfluſs das Verhältniſs ändert, in welchem die Durchstrahlung erfolgt, so läſst sich auch der Antheil, welchen diese an der Erwärmung in dem von oben erwärmten Gase hat, nicht bestimmen.

Aber nicht allein hierdurch fällt die Möglichkeit fort, das Verhältniſs des Leitungsvermögens der Gase festzustel-

len, es wirken auch noch andere Ursachen störend ein. Die Erwärmung des Thermometers in einem von oben erwärmten Raum beruht nämlich, wiewohl sie nur durch Strahlung und Leitung erfolgt, auf einem sehr zusammengesetzten Vorgange. Aufser der directen Erwärmung durch Leitung und Strahlung findet auch eine Reflexion von der inneren Wand des Gefäfses *AB* Fig. 1 Taf. V statt. Ferner erwärmt sich der Theil dieser Wand, der zunächst dem Kochgefäfs *C* sich befindet, durch Leitung, und strahlt ebenfalls Wärme gegen das Thermometer. Die Erwärmung dieses Theils der Gefäfswand hängt aber von der Erwärmung ab, welche die Luft in dem Gefäfse erfährt. In sofern ist die Strahlung, welche von diesem Theile der Wand ausgeht, bedingt durch die Leitung, und die Temperatur, welche das Thermometer schliefslich in einem solchen Gefäfse annimmt, ist nicht gleich der Differenz des Leitungs- und Durchstrahlungsvermögens.

Wiewohl aber die Versuche über die Durchstrahlung nicht dazu geführt haben, das Leitungsvermögen der Gase zu bestimmen, so gewähren sie doch den sichern Schlufs, dafs die starke Erwärmung des in Wasserstoff befindlichen Thermometers nicht davon herrührt, dafs dieses Gas ein gröfseres Durchlassungsvermögen für die Wärme besitzt als die übrigen, und daraus folgt, dafs ihm unter allen Gasen das gröfste Leitungsvermögen zukommt.

Um für die übrigen Gase die Erwärmung des innerhalb derselben befindlichen Thermometers mit ihrer Fähigkeit die Wärme durchzulassen, vergleichen zu können, folgen hier die Zahlen, welche für die Erwärmung erhalten worden sind, zusammengestellt mit den für die Durchlassung gefundenen.

	Erwärmung des Thermometers mit Korkschirm.	Durchlassung für Strahlen von	
		kochendem Wasser	einer Gasflamme bei geschwärzter Röhre.	einer Gasflamme bei nicht geschwärzter Röhre.
Leerer Raum	100	100	100	100
Atm. Luft unter 1 Atm Druck	82,0	88,88	97,56	85,25
Sauerstoff do. do.	82,0	88,88	97,56	85,25
Wasserstoff do. do.	111,1	85,79	96,43	83,77
Kohlensäure do. do.	70,0	80,23	91,81	78,08
Kohlenoxydgas do. do.	81,2	79,00	91,85	72,05
Stickoxydul do. do.	75,2	74,06	87,85	75,50
Grubengas do. do.	80,3	72,21	95,87	76,61
Cyangas do. do.	76,9	72,21	—	—
Oelbild. Gas do. do.	69,2	46,29	64,75	60,48
Ammoniak do. do.	75,2	38,88	58,12	55,00

Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, dafs Ammoniak und ölbildendes Gas nächst Wasserstoff die Wärme am besten leiten, denn obgleich sie dieselbe in sehr geringem Maafse durchlassen, ist doch die Erwärmung des Thermometers in ihnen nur wenig niedriger als in atmosph. Luft.

Ein Blick auf die letzten Columnen zeigt, dafs die atmosphärische Luft und ihre Bestandtheile die Wärmestrahlen am besten durchlassen. Bestände unsere Atmosphäre nicht aus Sauerstoff und Stickstoff, sondern aus ölbildendem Gase, und verhielte sich der Durchgang der Sonnenwärme ebenso wie der der Strahlen, welche von der Gaslampe kommen, so würde die Wärmemenge, welche durch eine Schicht von 1 Meter Dicke einer solchen Atmosphäre dringt, sich zu der verhalten, welche durch eine gleiche Schicht unserer gegenwärtigen Atmosphäre hindurchgeht, wie 97 : 64,7 d. h. sie würde $\frac{2}{3}$ betragen. Bestände die Atmosphäre aus Ammoniakgas, so würde sie weniger als $\frac{1}{2}$ betragen. Bei der dickeren Schicht der Atmosphäre werden diese Unterschiede noch bedeutender. Geht man davon aus dafs ein Körper sich um so mehr erwärmt, je weniger er die Wärme durchläfst, so würde eine Atmosphäre aus ölbildendem Gase sich viel stärker erwärmen als unsere jetzige. Allein diese Erwärmung würde vorzugsweise da

stattfinden, wo die Sonnenstrahlen diese Atmosphäre zuerst treffen, d. i. an ihrer Grenze. Bis zu der tieferen, d. i. der Erde näheren Schicht würden viel weniger Strahlen dringen, und ebenso würde die Erde selbst viel weniger erwärmt werden als dieſs jetzt der Fall ist. Unsere Erde befindet sich daher unter besonders günstigen Verhältnissen, insofern die Atmosphäre, mit welcher sie umgeben ist, mehr als irgend eine aus anderen bekannten Gasarten bestehende, den Sonnenstrahlen bis zu ihrer Oberfläche zu gelangen und sie zu erwärmen gestattet.

Es ist schon oben erwähnt, daſs das groſse Leitungsvermögen des Wasserstoffs für die Wärme einen neuen Belag für das schon häufig, von den Chemikern behauptete, analoge Verhalten dieses Körpers mit den Metallen liefert. Diese Analogie findet auch in Bezug auf andere physikalische Eigenschaften statt. Bekanntlich haben die Herren Wiedemann und Franz[1]) in ihrer Untersuchung über die Wärmeleitung der Metalle darauf aufmerksam gemacht, daſs diese in Bezug auf ihre Fähigkeit die Elektricität zu leiten sich ebenso verhalten wie in Bezug auf ihre Wärmeleitung. Sollte sich diese Gleichheit auch auf die gasförmigen Körper erstrecken, so müſste das Wasserstoffgas die Elektricität besser zu leiten vermögen als alle übrigen Gase. In seinen *Experimental Researches* 12. Reihe §. 1381 hat Hr. Faraday verschiedene Messungen der Schlagweite für Reibungselektricität in verschiedenen Gasen veröffentlicht, aus denen in der That hervorgeht, daſs diese für die gleiche Elektricitätsmenge im Wasserstoff am gröſsten ist. Ich selbst bin mit Versuchen über den Uebergang der durch den Ruhmkorff'schen Inductions-Apparat erzeugten Elektricität beschäftigt, deren Resultate ich später der Academie vorzulegen hoffe, bei denen sich aber schon jetzt herausgestellt hat, daſs auch die von dieser Quelle der Elektricität herrührende Entladung durch Wasserstoffgas auffallend leichter als durch atmosphärische Luft und alle bisher untersuchten Gase stattfindet. Also auch in Bezug auf seine Fähigkeit die

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 530.

Elektricität zu leiten übertrifft das Wasserstoffgas alle übrigen Gase.

Ergebnisse.

Stellt man die Ergebnisse dieser Versuche zusammen, so sind sie folgende:

1. Die Temperatur, welche ein Thermometer in einem von oben erwärmten Raume schliefslich annimmt, ist verschieden, wenn dieser Raum mit verschiedenen Gasen erfüllt ist.

2. Im Wasserstoff ist diese Temperatur höher als in allen übrigen Gasen.

3. In diesem Gase ist diese Temperatur auch höher als im leeren Raume, und je dichter das Gas angewendet wird, um so höher ist sie.

4. Das Wasserstoffgas leitet daher die Wärme ähnlich wie die Metalle.

5. In allen übrigen Gasen ist die Temperatur, welche das Thermometer schliefslich annimmt, niedriger als im leeren Raume und je dichter sie angewendet werden, um so niedriger fällt dieselbe aus.

6. Hieraus darf man indefs nicht schliefsen, dafs die Gase die Wärme nicht leiten, sondern nur dafs sie diefs in so geringem Maafse thun, dafs die Wirkung der Leitung durch das Hinderniſs aufgehoben wird, das sie dem Durchgange der Wärme entgegen setzen.

7. Das auffallende Leitungsvermögen des Wasserstoffs zeigt sich nicht nur wenn dasselbe frei beweglich ist, sondern auch wenn es zwischen Eiderdaunen oder einer anderen losen, seine Bewegung hemmenden Substanz enthalten ist.

8. Alle Gase, auch das Wasserstoffgas, bieten ein Hinderniſs für den Durchgang der Wärmestrahlen, und je mehr sie verdichtet sind, um so gröfser ist diefs Hinderniſs.

9. Unter allen Gasen läfst die atmosphärische Luft und ihre Bestandtheile die Wärme am vollständigsten durch.

10. Der Durchgang der Wärme ist verschieden je nach der Quelle, von welcher dieselbe kommt. Die von kochendem Wasser ausgehenden Strahlen zeigen die gröfsten Verschiedenheiten beim Durchgange durch verschiedene Gase.

11. Unter allen farblosen Gasen läfst das Ammoniakgas, welches auch die Wärmequelle seyn mag, am wenigsten Wärme durch, nächst diesem das ölbildende Gas. Von der Quelle von 100° läfst das Ammoniakgas nur 38,88 Proc. der Wärme durch, welche durch die atmosphärische Luft geht.

12. Durch Anwendung einer Röhre kann man die Wirkung der Wärmestrahlen, wie die der Lichtstrahlen, verstärken.

13. Die Beschaffenheit der Wand verändert das Verhältnifs, in welchem die Wärmestrahlen durch die in der Röhre enthaltenen Gase hindurchgehen.

14. Es geht hieraus hervor, dafs die von verschiedenen Oberflächen reflectirten Strahlen von den Gasen mit verschiedener Leichtigkeit hindurch gelassen werden.

15. Das Wasserstoffgas läfst die Strahlen von den verschiedenen Wärmequellen stets weniger leicht als die atmosphärische Luft hindurch.

16. Die starke Erwärmung, welche ein in Wasserstoff befindliches Thermometer bei der Erwärmung von oben erfährt, beruht daher nicht auf einer gröfseren Fähigkeit dieses Gases die Wärme durchzulassen, sondern nur auf einem gröfseren Leitungsvermögen.

17. Das grofse Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs bietet einen neuen Belag für das analoge Verhalten dieses Körpers mit den Metallen.

18. Auch die Elektricität leitet das Wasserstoffgas besser als die übrigen Gase.

II. *Ueber die Unterniobsäure;* *von Heinr. Rose.*

(Schluſs von S. 485.)

Die Unterniobsäure, sie mag aus dem Chloride durch Zersetzung vermittelst Wassers dargestellt, oder vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden seyn, hat eine weiſse Farbe. Ist sie durch Ammoniak gefällt worden, so bildet sie nach dem Glühen zusammenhängende Stücke von starkem Glanze, welche Aehnlichkeit mit der durch Ammoniak gefällten und geglühten Titansäure haben. Während des Erhitzens ist die Unterniobsäure gelb, und zwar im Allgemeinen stärker gelb, als die erhitzte Niobsäure. Indessen ist nicht immer die Farbe der erhitzten Unterniobsäure von gleich gelber Farbe; manchmal ist sie heller, manchmal dunkler. Es mag dieſs von den verschiedenen Dichtigkeiten abhängen, welche diese Säure wie die Tantal- und die Niobsäure annehmen kann. Ist die Unterniobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, so zeigt sie, auch wenn sie ganz von Schwefelsäure befreit worden ist, oft beim Erhitzen eine blaſs gelbe Farbe.

Das Verhalten der Unterniobsäure gegen Alkalien und Säuren ist dem der Tantalsäure und Niobsäure so ähnlich, daſs es schwer hält sich davon zu überzeugen, daſs sie mit beiden nicht eine gleiche atomistische Zusammensetzung theilt. Bei einer Vergleichung der drei Säuren, die ich später anstellen werde, werden wir sehen, daſs hinsichtlich der nicht bedeutenden Verschiedenheiten, welche die drei Säuren gegen gewisse Reagentien zeigen, die Niobsäure auf eine ähnliche Weise in der Mitte zwischen Tantalsäure und Unterniobsäure steht, wie das Brom zwischen Chlor und Iod oder wie die Strontianerde zwischen der Baryterde und der Kalkerde, nur mit dem Unterschiede, daſs die Verschiedenheiten zwischen den drei Säuren nicht so bedeutend sind, wie zwischen diesen drei Basen.

Die Trennung der Unterniobsäure von Basen gelingt am besten durch *Schwefelsäure.* Aus den Lösungen der unterniobsauren Alkalien kann man die Säure gänzlich durch verdünnte Schwefelsäure fällen, wie die Niobsäure, und beide Säuren unterscheiden sich in dieser Hinsicht in etwas von der Tantalsäure, von welcher, wie schon früher bemerkt worden, sehr geringe Spuren aufgelöst bleiben können. Sicherer ist es aber immer, die Lösung der unterniobsauren Alkalien nach dem Zusetzen von Schwefelsäure zu erhitzen.

Nicht geglühte Unterniobsäure, Unterniobsäurehydrat, schwefelsäurehaltige Unterniobsäure und nicht geglühte unterniobsaure Salze können durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst werden. Die Lösung bildet einen dicken klaren Syrup, der sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit auflösen kann. Dieselbe trübt sich nach einiger Zeit, schneller durchs Kochen, und die Unterniobsäure scheidet sich vollkommen als ein voluminöser Niederschlag ab. Ist die Unterniobsäure stark geglüht worden, so ist sie auch beim Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure fast unlöslich. Sie kann aber dann durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder mit saurem schwefelsaurem Ammoniak aufgelöst werden.

Im Allgemeinen löst sich die Unterniobsäure (und deren Salze) von den drei Säuren am leichtesten durch Schmelzen darin auf. Selbst wenn die Unterniobsäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, so wird sie durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollständig zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, während bei der Niobsäure, unter gleichen Umständen, gewöhnlich eine kleine Menge, bei der Tantalsäure aber eine gröfsere Menge ungelöst zurückbleibt. Bisweilen ist die mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzene Masse nach dem Erkalten ganz krystallinisch.

Die im Porcellanofen geglühte Säure erleidet durchaus keine Gewichtsveränderung, wenn sie darauf mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, und aus der geschmol-

zenen Masse auf die bekannte Weise dargestellt worden ist. Es findet also namentlich keine Oxydation zu Niobsäure statt, wie man vielleicht aus dem hohen specifischen Gewicht der mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Säure vermuthen sollte.

Mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, bildet die Unterniobsäure einen dünnflüssigen Syrup, der beim Erkalten, wenn er nicht umgerührt wird, dickflüssig wird, aber durchsichtig bleibt, und wenn nicht zu viel freie Schwefelsäure angewandt ist, so steif ist, dafs die Platinschaale umgekehrt werden kann, ohne dafs etwas herausfliefst. Wird aber die Masse umgerührt, so wird sie krystallinisch und undurchsichtig. Auch von selbst wird der klare Syrup nach längerer Zeit undurchsichtig, wodurch sich die Unterniobsäure wie auch die Niobsäure von der Tantalsäure unterscheidet. Beim Uebergiefsen des erkalteten klaren Syrups mit kaltem Wasser erfolgt eine klare Lösung, aber sehr bald scheidet sich die Unterniobsäure aus; ganz vollständig erfolgt diese Ausscheidung aber erst, wenn das Ganze erhitzt wird.

Bei der Zersetzung der geglühten unterniobsauren Salze durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak wendet man am besten einen Glaskolben an, um sehen zu können, ob eine gänzliche Auflösung erfolgt ist.

Die mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzene Unterniobsäure ist nach der Behandlung mit Wasser weit weniger dicht als die mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzene. Letztere läfst sich daher weit leichter auswaschen, als erstere.

Wenn man aus der geschmolzenen Masse das schwefelsaure Alkali ausgewaschen hat, so behält auch die Unterniobsäure hartnäckig noch Schwefelsäure zurück, von welcher sie durch blofses Wasser nur mit der gröfsten Schwierigkeit zu befreien ist, leicht aber, wenn sie im feuchten Zustand mit Ammoniakflüssigkeit, oder besser, weil Ammoniak etwas von der Unterniobsäure auflöst, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron übergossen wird, worauf

man sodann mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure die Säure auf dem Filtrum übergiefst.

Die schwefelsäurehaltige Unterniobsäure kann übrigens durchs Glühen, am besten in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, von der Schwefelsäure befreit werden.

Aus den Doppelsalzen des Unterniobfluorids mit alkalischen Fluormetallen kann die Unterniobsäure durch verdünnte Schwefelsäure erst beim Erhitzen und Abdampfen der Schwefelsäure abgeschieden werden.

Wenn die Unterniobsäure aus dem Unterniobchlorid vermittelst Zersetzung mit Wasser abgeschieden wird, so löst sich in der erzeugten Chlorwasserstoffsäure keine Unterniobsäure auf, und dieselbe kann beim Erhitzen vollständig als gleichsam coagulirte Flocken abgeschieden werden. Wie sich das Chlorid indessen gegen eine gröfsere Menge von Chlorwasserstoffsäure verhält, ist schon früher angeführt worden [1]).

Aus den Lösungen der unterniobsauren Alkalien wird die Unterniobsäure durch *Chlorwasserstoffsäure* gefällt, und man erhält einen dicken voluminösen Niederschlag; die Lösung des Salzes mag concentrirt oder verdünnt angewandt werden. Die filtrirte Lösung enthält keine Unterniobsäure aufgelöst, auch wenn ein Uebermaafs der Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist. Selbst wenn die Lösung des unterniobsauren Alkalis mit Chlorwasserstoffsäure gekocht worden ist, aber nicht sehr lange, so zeigt sich in der filtrirten Flüssigkeit keine Unterniobsäure. Es unterscheidet sich durch dieses Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure die Unterniobsäure von der Niobsäure und der Tantalsäure.

Wenn indessen eine concentrirte Lösung eines unterniobsauren Alkalis mit einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure sehr lange gekocht worden ist, so ist in der filtrirten Lösung Unterniobsäure zu entdecken. Man erhält dann durch verdünnte Schwefelsäure nach einiger Zeit eine Opalisirung, und durchs Erhitzen einen Niederschlag.

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 278.

Eben so kann man leicht durch Galläpfeltinctur die Gegenwart der Unterniobsäure darin nachweisen.

Wenn man krystallinisches unterniobsaures Natron im fein geriebenen Zustand längere Zeit mit starker Chlorwasserstoffsäure kocht und dann Wasser hinzufügt, so löst sich viel Unterniobsäure auf. Gießt man die Lösung vom Ungelösten ab, kocht dieß wiederum mit Chlorwasserstoffsäure, und behandelt das Ganze mit Wasser, so kann man durch diese Operation endlich die Unterniobsäure gänzlich auflösen.

Wenn man das nicht geglühte unterniobsaure Natron mit vieler aber nicht zu starker Chlorwasserstoffsäure lange kocht, so kann man eine sehr trübe opalisirende Lösung erhalten, die aber vollständig klar durch hinzugefügtes Wasser wird. Setzt man indessen viel Wasser hinzu und kocht das Ganze, so kann man die Unterniobsäure wiederum fällen, und zwar so vollständig, daß in der erhaltenen filtrirten Flüssigkeit nichts von derselben zu entdecken ist. — Wird diese durchs Kochen gefällte Unterniobsäure mit Chlorwasserstoffsäure wiederum gekocht, und Wasser hinzugefügt; so löst sich nur wenig von dieser Unterniobsäure auf.

Fügt man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der Unterniobsäure *Ammoniak*, so entsteht schon ein Niederschlag, ehe die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt ist. Nach Uebersättigung erhält man einen voluminösen Niederschlag, und in der filtrirten Flüssigkeit ist fast keine Unterniobsäure mehr zu entdecken. Wird der voluminöse Niederschlag im feuchten Zustand mit Chlorwasserstoffsäure wieder erhitzt, so löst sich die Säure beim Zusatz von Wasser wiederum auf.

Wird zu der chlorwasserstoffsauren Lösung der Unterniobsäure Natronhydrat oder kohlensaures Natron hinzugefügt, so erhält man Fällungen, die aber nach dem Abgießen der Flüssigkeit in heißem Wasser fast ganz auflöslich sind.

Wird zu der Lösung eines unterniobsauren Alkalis *Salpetersäure* gesetzt, so erhält man bei gewöhnlicher Tem-

peratur einen starken Niederschlag, derselbe wird durchs Kochen nicht löslich, auch nicht nach einem Zusatze von Wasser. Auch wenn die Lösung des Salzes eine sehr verdünnte ist, so erscheint durch Salpetersäure eine Trübung. Wird krystallinisches unterniobsaures Natron im geriebenen Zustande mit Salpetersäure gekocht, und dann Wasser hinzugefügt, so ist in der filtrirten Flüssigkeit keine Unterniobsäure zu entdecken. Dieses Verhalten der Salpetersäure ist für die Unterniobsäure charakteristisch.

Ist ein unterniobsaures Alkali mit Salpetersäure gekocht worden, hat man die Säure alsdann abgegossen, kocht das Ungelöste mit Chlorwasserstoffsäure und setzt dann Wasser hinzu, so enthält die filtrirte Flüssigkeit Unterniobsäure, aber nicht so viel, als wenn das Salz nur mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden wäre.

Durch *Phosphorsäure* erhält man in concentrirten Lösungen des unterniobsauren Natrons einen Niederschlag, in verdünteren indessen nicht.

Arseniksäure bewirkt darin keine Fällung, auch nicht durchs Kochen; eben so wenig eine wässerige Lösung von arsenichter Säure.

Essigsäure hingegen erzeugt einen starken Niederschlag; *Oxalsäure* nicht, auch nicht nach langem Stehen, eben so wenig eine Lösung von *saurem oxalsaurem Kali*, doch erfolgt durch letztere nach langem Stehen eine geringe Fällung. Durch Galläpfeltinctur wird in diesen Lösungen die Gegenwart der Unterniobsäure nicht angezeigt.

Weinsteinsäure bringt in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien keine Fällung hervor; die Gegenwart der Unterniobsäure wird bei Anwesenheit von Weinsteinsäure durch Galläpfeltinctur nicht angezeigt. Wird das Hydrat der Unterniobsäure feucht mit einer concentrirten Lösung von Weinsteinsäure gekocht, so wird nichts aufgelöst, aber das Hydrat bildet mit der Flüssigkeit eine Milch, die nicht klar filtrirt werden kann. Die filtrirte Flüssigkeit ist nach sehr vielen Filtrationen immer stark opalisirend. Diese opali-

sirende Flüssigkeit giebt mit Galläpfeltinktur keinen oranienrothen Niederschlag.

Auch durch *Traubensäure* und durch *Citronensäure* wird in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien keine Fällung erzeugt; und Galläpfeltinctur kann dann die Gegenwart der Unterniobsäure nicht anzeigen.

Verdünnte *Cyanwasserstoffsäure* bringt in der Lösung des unterniobsauren Natrons sogleich einen starken Niederschlag hervor. Es unterscheidet sich durch dieses Verhalten gegen Cyanwasserstoffsäure die Unterniobsäure sowohl von der Niobsäure als auch von der Tantalsäure. — Eine Auflösung von *Cyankalium* erzeugt in der Lösung des unterniobsauren Natrons ebenfalls sogleich eine starke Fällung.

Kaliumeisencyanür bringt in der Lösung des unterniobsauren Natrons keine Veränderung hervor; fügt man indessen eine nur sehr geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht ein sehr dunkelbrauner Niederschlag. Fügt man statt der Chlorwasserstoffsäure etwas Weinsteinsäure hinzu, so entsteht kein Niederschlag, bald aber bildet sich Berlinerblau und Weinstein.

Kaliumeisencyanid verändert die Lösung des unterniobsauren Natrons anfangs nicht: nach längerer Zeit bildet sich eine geringe weifsliche Trübung. Fügt man aber eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich ein dicker gelber Niederschlag; die Farbe desselben ist tiefer gelb, als die des Niederschlags, welcher unter ähnlichen Verhältnissen durch Tantalsäure hervorgebracht wird.

Der Niederschlag, den Lösungen von *Gallusgerbsäure* und von *Gallussäure*, wie von *Galläpfeltinktur* mit Unterniobsäure erzeugen, ist dem ähnlich, der durch diese Reagentien mit Niobsäure erzeugt wird; nur ist die Farbe noch etwas dunkler oranienroth. Der Niederschlag entsteht in den Lösungen der unterniobsauren Alkalien erst, wenn sie mit Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind. Wenn die Unterniobsäure aus den alkalischen Lösungen durch diese Säuren gänzlich gefällt

worden ist, so nimmt sie durch Zusetzen jener Reagentien eine dunkel oranienrothe Farbe an; ist die Unterniobsäure durch Chlorwasserstoffsäure gelöst worden, so entsteht ein oranienrother Niederschlag, auch wenn diese Säure in sehr grofser Menge zugegen ist. — Ein Zusatz von Weinsteinsäure zur Lösung des unterniobsauren Natrons verhindert die Fällung des oranienrothen Niederschlags durch die angeführten Reagentien.

In den Lösungen der unterniobsauren Alkalien entstehen durch Lösungen vieler neutraler alkalischer Salze Niederschläge, von denen weiter unten Näheres angeführt werden wird.

Was das Verhalten der Unterniobsäure vor dem Löthrohr betrifft, so verhalten sich die verschiedenen Modificationen derselben etwas verschieden von einander. Die Unterniobsäure, aus dem Unterniobchlorid dargestellt, löst sich auf Platindraht in *Phosphorsalz*, wenn sie in grofser Menge hinzugefügt wird, zu einem grünblauen Glase auf, das aber durch längeres Blasen in der äufseren Flamme klar und farblos wird. In der inneren Flamme wird die klare Perle rein blau, nicht braun, auch nicht durch einen stärkeren Zusatz von Unterniobsäure, oder durch ein schnelles Erkalten. Auf Kohle indessen kann eine schwach braune Perle erhalten werden. — Dahingegen giebt unterniobsaures Natron, dessen Säure ebenfalls aus dem Unterniobchlorid dargestellt worden ist, auf Platindraht in der inneren Flamme eine braune Perle, welche indessen in der äufseren Flamme leicht farblos geblasen werden kann.

Ist Niobsäure lange mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, und dadurch zum Theil in Unterniobsäure verwandelt worden, so kann man durch dieselbe in der inneren Flamme im Phosphorsalz ein blaues Glas erhalten.

Ist hingegen die Unterniobsäure unmittelbar aus den Columbiten dargestellt, und gereinigt worden, so giebt sie mit Phosphorsalz in der inneren Flamme nur ein braunes, (nicht ein blaues) Glas, das durch eine bedeutende Menge

von Unterniobsäure sehr intensiv braun erhalten werden kann, und dann noch ziemlich lange von brauner Farbe beim Blasen in der äufseren Flamme erhalten werden kann.

Diese Verschiedenheiten in dem Verhalten der Phosphorsalzperlen vor dem Löthrohre scheinen von den verschiedenen Dichtigkeiten der Unterniobsäure herzurühren.

Durch einen Zusatz von Eisenvitriol werden die blauen und die braunen Phosphorsalzperlen in der inneren Flamme blutroth.

Vom *Borax* wird die Unterniobsäure zu einem klaren Glase aufgelöst, das durch Flattern unklar wird. Es gehört aber ein gröfserer Zusatz von Unterniobsäure als von Tantalsäure dazu, um ein durch Flattern unklares Glas zu erhalten. In der inneren Flamme wird das Glas blaulich grau.

Mit *Soda* bewirkt die Unterniobsäure ein Brausen, schmilzt aber nicht deutlich mit derselben zu einer Perle.

Wie die Tantalsäure und die Niobsäure ist auch die Unterniobsäure von sehr verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit und zwar je nach den Temperaturen, denen diese Säure ausgesetzt gewesen.

Die meisten Versuche über das specifische Gewicht der Unterniobsäure wurden mit einer Säure angestellt, welche aus dem Unterniobchlorid durch Zersetzung mit Wasser erhalten worden war. Ich habe hierzu ein Unterniobchlorid angewandt, welches aus Säuren dargestellt worden, die aus den Columbiten von Bodenmais in Baiern, von Nord-Amerika und aus dem Samarskit vom Ural erhalten worden. Obgleich die Unterniobsäure in diesen Mineralien ganz die nämliche ist, so will ich die Dichtigkeiten dieser verschiedenen Säuren hier einzeln anführen, um auch dadurch die Gleichheit derselben nachzuweisen.

Unterniobsäure (aus dem Chloride dargestellt) aus dem Columbit von Baiern.

Wie das Niobchlorid giebt auch das Unterniobchlorid durch Zersetzung mit Wasser eine Säure, welche

bei der Besichtigung mit dem Mikroskope entweder amorph oder krystallinisch ist. Erstere erhält man, wenn man das Unterniobchlorid unmittelbar nach seiner Bereitung, ohne dafs es der Luft ausgesetzt worden, mit Wasser überzieht, das bei Berührung mit jenem stark zischt. Die auf diese Weise erhaltene Unterniobsäure läuft langsam durchs Filtrum, und läfst sich schwer von der Clorwasserstoffsäure auswaschen, wenn auch heifses Wasser angewendet wird. Die krystallinische Unterniobsäure hingegen wird erzeugt, wenn man das Chlorid lange der Feuchtigkeit der Luft aussetzt, bis keine Dämpfe von Chlorwasserstoff daraus mehr entweichen. Mit Wasser erfolgt dann keine Erwärmung, und das Auswaschen geht leichter von statten. Ich habe schon früher beim Tantal- und Niobchlorid meine Ansichten über die krystallinische Structur der aus den Chloriden erhaltenen Säuren geäufsert.

Die Unterniobsäure, welche durch Zersetzung des Chlorids erzeugt worden ist, zeigt beim Glühen eine gleiche Feuererscheinung, wie die aus den Chloriden dargestellte Niobsäure und Tantalsäure. Während indessen bei der Niobsäure die aus dem Chlorid erhaltenen Modificationen eine gleiche Dichtigkeit zeigen, ist das nicht bei der Unterniobsäure der Fall.

Amorphe Unterniobsäure, durch plötzliche Behandlung des Chlorids mit Wasser erhalten, zeigte nach einer Rothglühhitze das specifische Gewicht von

1) 5,257.

Dasselbe Chlorid wurde der Feuchtigkeit der Luft, aber nur während eines Tages ausgesetzt, so dafs die erhaltene Säure noch nicht durchgängig eine krystallinische Structur angenommen hatte. Sie zeigte nach einer Rothglühhitze eine Dichtigkeit von

2) 4,763.

Bei zwei anderen Arten von Unterniobsäure, deren Bereitung aus dem Chlorid zu verschiedenen Zeiten geschah, und bei denen nicht bemerkt worden war, wie lange sie vor der Behandlung mit Wasser der Luft ausgesetzt worden

waren, wurden, nachdem sie der Rothglühhitze unterworfen waren, folgende Dichtigkeiten gefunden:

3) 5,12

4) 4,975.

Die Säuren 1) und 2) wurden einem vierstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Die geglühte Säure, mit dem Mikroskop besichtigt, zeigte sich aus Krystallen bestehend und hatte folgende Dichtigkeit:

5) 4,581.

Die Säuren 3) und 4) einem sechsstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, gaben eine Unterniobsäure von der Dichtigkeit:

6) 4,562.

Durch die starke Rothglühhitze eines Kohlenfeuers wurde also die Dichtigkeit einer Unterniobsäure, die vorher einer kurzen gelinderen Rothglühhitze ausgesetzt worden, vermindert, während sie bei der Niobsäure dadurch vermehrt wird.

Die Säure 6) wurde dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Durch die grofse und lange anhaltende Hitze hatte die Säure ihrem Gewichte nach sich nicht verändert, wohl aber bedeutend in ihrem äufseren Ansehn. Sie nahm nur ungefähr den vierten Theil des ursprünglichen Volumens ein, und war zu einem losen Klumpen zusammengesintert, der sich aber in einem Achatmörser leicht zu groben sandartigen Körpern zerdrücken liefs. Unter dem Mikroskop erscheinen diese als lauter vollkommen ausgebildete Krystalle von der Dichtigkeit:

7) 4,605.

Die im Kohlenfeuer geglühte Säure 5) wurde ebenfalls dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Obgleich die Temperatur dieses Ofens im Allgemeinen als eine ziemlich gleiche bei den verschiedenen Gängen angesehen werden kann, so mufs sie doch diesmal stärker als gewöhnlich gewesen seyn. Die Unterniobsäure war nämlich diesmal vollständig zu einer krystallinischen strahligen oder stengligen Masse geschmolzen. Die Krystalle derselben liefsen sich leicht trennen, und zeigten eine grofse Menge oft sehr

glatter und glänzender Seitenflächen, ohne dafs sich jedoch über ihre eigentliche Form etwas bestimmtes herausbringen liefs. Die Säure war zum Theil an den unteren Seiten am Boden des Platintiegels schwärzlich gefärbt, in Folge einer Desoxydation zu einem niedrigen Oxyde durch die verbrennlichen Gase im Ofen; auf der Oberfläche aber war sie weifs [1]).

Obgleich die Unterniobsäure noch mehrmals, wie wir weiter unten sehen werden, dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, so habe ich sie nie wieder im geschmolzenen Zustand erhalten. Auch durch die Weifsglühhitze eines Gebläses konnte sie nicht zum Schmelzen gebracht werden.

Die geschmolzene Säure zeigte eine Dichtigkeit von

8) 4,589.

Unterniobsäure (aus dem Chloride dargestellt) vom Columbit von Nord-Amerika.

Die Säure durch plötzliches Zersetzen des Chlorids vermittelst Wassers im amorphen Zustand erhalten, zeigte nach dem Erhitzen bei geringer Rothglühhitze die Dichtigkeit von

1) 5,259.

Ein anderer Theil desselben Unterniobchlorids wurde 16 Tage hindurch der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und dann erst mit Wasser behandelt. Die erhaltene krystallinische Säure zeigte das specifische Gewicht von

2) 4,664.

Die Säure 1) dem Feuer des Porcellanofens unterworfen, war zusammengesintert und zerfiel beim Drücken leicht zu einem sandartigen Pulver, das unter dem Mikroskope

1) Es ist schon vor längerer Zeit Ebelmen gelungen, die Unterniobsäure aus den Columbiten von Baiern (wie auch die Tantalsäure) auf die Weise im krystallisirten Zustande zu erhalten, dafs er sie mit dem dreifachen Gewicht von Borsäure dem Feuer des Porcellanofens aussetzte. Er erhielt Krystalle von grünlicher Farbe. (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 3. *Reihe*, *Bd.* 33, *S.* 69.)

sich aus lauter Krystallen bestehend zeigte. Es hatte die Dichtigkeit von

3) 4,601.

Die Säure 2) ebenfalls dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, gab dasselbe sandartige krystallinische Pulver, und zeigte das specifische Gewicht von

4) 4,602.

Unterniobsäure (aus dem Chloride dargestellt) aus dem Samarskit von Miask in Sibirien.

Das Chlorid plötzlich durch Wasser zersetzt, gab eine amorphe Säure von dem specifischen Gewichte

1) 5,262.

Ein anderer Theil desselben Unterniobchlorids wurde vor der Behandlung mit Wasser 10 Tage hindurch der Luft ausgesetzt. Es wurde eine krystallinische Säure erzeugt von der Dichtigkeit

2) 4,693.

Die Säure 1) wurde dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Die zusammengesinterte, unter dem Mikroskop vollkommen krystallisirte Säure zeigte das specifische Gewicht

3) 4,626.

Auch die Säure 2) wurde der Einwirkung des Porcellanofens unterworfen. Die filzartigen krystallinischen Fasern waren dadurch in grofse Krystallbündel verwandelt worden, die die Dichtigkeit zeigten von

4) 4,692.

Unterniobsäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten.

Wir haben schon bei der Tantalsäure gesehen, dafs eine Säure, welche nicht unmittelbar aus dem Chloride, sondern durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten worden ist, ein sehr hohes specifisches Gewicht haben kann. Etwas Aehnliches findet auch bei der Unter-

niobsäure statt. Eine Säure, welche durchs Schmelzen der Columbite mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten, und durch Behandlung mit Wasser abgeschieden worden war, zeigte nach dem Rothglühen die Dichtigkeit von

1) 5,642.

Nachdem dieselbe eine Stunde hindurch der Weifsglühhitze, die vermittelst eines Gebläses hervorgebracht worden war, ausgesetzt wurde, zeigte sie das specifische Gewicht von

2) 5,208.

Die Säure hatte durch die Weifsglühhitze nicht das Ansehen und das scheinbare Volum verändert, war nicht zusammengesintert, und zeigte bei der mikroskopischen Untersuchung keine krystallinische Structur. Eine nur kurze Zeit dauernde Weifsglühhitze kann also das nicht bewirken, was durch eine sehr lange dauernde im Porcellanofen erreicht werden kann.

Die Säure aus dem Chloride, welche dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, wurde mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgewaschen, und die Säure auf die oft erwähnte Weise in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Diese Säure zeigte das specifische Gewicht von 4,822.

Die merkwürdigste und höchste Dichtigkeit hat die Unterniobsäure, wenn sie unmittelbar aus den Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten worden ist. Die aus der geschmolzenen Masse abgeschiedene Säure wurde eine Woche hindurch mit Schwefelammonium digerirt, darauf ausgewaschen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, und endlich mit heifsem Wasser, das etwas Chlorwasserstoffsäure enthielt, völlig ausgewaschen. Diese Säure, einer Rothglühhitze ausgesetzt, zeigte das hohe specifische Gewicht 5,940.

Eine andere Menge derselben Säure auf eine ganz ähnliche Weise dargestellt, zeigte die Dichtigkeit 5,936.

Früher schon hatte ich das specifische Gewicht der aus dem Columbit von Bodenmais vermittelst Schmelzens mit saurem schwefelsaurem Kali abgeschiedenen Säure selbst zu 6,542, 6,13 und zu 5,605 bestimmt, und das der Säure aus dem Columbit von Nordamerika zu 5,452 [1]).

Diese grofsen Dichtigkeiten übertreffen sogar die der Niobsäure. Es ist indessen schon früher gezeigt worden, dafs die Unterniobsäure von diesem hohen specifischen Gewichte durch stärkeres Glühen die grofse Dichtigkeit verliert, und dann die Dichtigkeiten der Unterniobsäure zeigt, welche aus dem Unterniobchloride dargestellt worden ist [2]).

Es ist ferner dort gezeigt worden, dafs die Dichtigkeiten der Unterniobsäure, sowohl der die unmittelbar aus den Columbiten durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, als auch der die durch Zersetzung des Unterniobchlorids durch Wasser erhalten worden war, so verschieden sie auch anfangs sind, dieselben werden, wenn sie beide gleich lange derselben Hitze ausgesetzt werden. Es wurden diese Versuche mit zwei verschiedenen Mengen von Unterniobsäure angestellt, von denen die eine unmittelbar aus den Columbiten, die andere aus dem Unterniobchlorid dargestellt worden war, und die beide in demselben Porcellanrohre erst in Unterschwefelniob und darauf durchs Rothglühen an der Luft wiederum in Unterniobsäure verwandelt wurden. Es sind diefs Thatsachen, die nach meiner Ansicht, die Aufmerksamkeit der Chemiker im hohen Grade verdienen.

Vergleichen wir die verschiedenen Dichtigkeiten der Unterniobsäure, welche aus dem Unterniobchlorid dargestellt worden ist, so sehen wir, dafs diese Säure in zwei verschiedenen Zuständen erhalten werden kann, wenn das Chlorid mit Wasser behandelt wird, in einem krystallinischen und in einem amorphen. Die auf diese Weise erhaltene amorphe Säure ist die dichteste Unterniobsäure, die aus dem Chloride dargestellt werden kann; sie hat ein

1) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 334.
2) Pogg. Ann. Bd. 111, S. 202.

bestimmtes specifisches Gewicht von 5,257 bis 5,259. Nur die aus dem Samarskit erhaltene Säure hat eine Dichtigkeit von 5,262; es ist indessen zu bemerken, dafs mir früher zu meinen Versuchen nur weit geringere Quantitäten der Unterniobsäure aus dem Samarskit als aus den Columbiten von Baiern und von Nord-Amerika zur Disposition standen.

Dafs die Säure 3) aus dem Columbit von Baiern die geringere Dichtigkeit von 5,12 gezeigt hat, beruht darauf, dafs das Chlorid nicht unmittelbar nach der Bereitung mit Wasser behandelt worden war, sondern erst nach einiger Zeit, obgleich es in einem verschlossenen Gefäfs aufbewahrt worden war, in welchem indessen ein, wenn auch sehr beschränkter Zutritt der Luft stattgefunden hatte.

Im krystallisirten Zustande kann die Unterniobsäure nach zwei Methoden dargestellt werden, und zwar in beiden wie es scheint von gleicher Dichtigkeit. Die eine Methode ist die, dafs man das Chlorid langsam durch die Feuchtigkeit der Luft sich zersetzen läfst. Ich habe schon bei der Tantalsäure und bei der Niobsäure geäufsert, dafs ich diesen krystallinischen Zustand für eine Art von Afterkrystallisation halte, entstanden durch Rothglühhitze aus dem Hydrate, das durch Wasser aus einem krystallinischen Acichlorid erhalten worden. Während aber bei der Tantalsäure und der Niobsäure die aus den Chloriden erhaltenen amorphen und krystallinischen Säuren nach gelinder Rothglühhitze dieselben Dichtigkeiten zeigen, ist dieſs bei der Unterniobsäure nicht der Fall. Die auf diese Weise erhaltene krystallinische Unterniobsäure hat ein bedeutend geringeres specifisches Gewicht als die amorphe, nämlich 4,664 bis 4,693. Dafs die Säure 2) aus dem Columbit von Baiern die Dichtigkeit von 4,763 hat, rührt daher, dafs das Chlorid, aus welchem sie dargestellt worden war, nur 24 Stunden der Luft ausgesetzt gewesen war, als es mit Wasser behandelt wurde, und daher noch amorphe Säure enthalten konnte. Dasselbe war auch unstreitig der Fall mit der Säure 4), welche noch mehr von der amorphen Säure enthalten mufste.

Die zweite Methode, um die Unterniobsäure im krystallisirten Zustand zu erhalten, ist die, dafs man sie lange Zeit der heftigsten Hitze aussetzt, welche ein Platintiegel aushalten kann, ohne mit dem thönernen Tiegel, in welchen man ihn gesetzt hat, stark zusammenzusintern; es ist diefs das Feuer des Porcellanofens. Die Versuche zeigen, dafs alle dieser Hitze ausgesetzten Säuren, sie mögen von Mineralien der verschiedensten Fundorte dargestellt worden seyn, dasselbe specifische Gewicht zeigen. Die Säuren aus dem Samarskit 3) und 4) haben zwar eine Dichtigkeit, die um etwas höher ist, aber ich habe schon bemerkt, dafs sie in sehr geringer Quantität angewandt wurden, wodurch das Resultat minder genau ausfallen mufste. — Die geschmolzene Säure 8) aus dem Columbit von Bodenmais ist etwas leichter. Diefs kann von zwei Ursachen herrühren. Sie war, wie schon oben bemerkt, an einigen Stellen desoxydirt und in eine niedrigere Oxydationsstufe übergegangen, die leichter als die Unterniobsäure seyn konnte. Diese Reduction war indessen nur eine sehr geringe und wohl von geringerer Wichtigkeit als der Umstand, dafs ich mich nicht entschliefsen konnte, die geschmolzene krystallinische Säure zu pulvern. Es ist leicht möglich, dafs die geschmolzene Masse kleine hohle Räume enthalten konnte.

Es ist vielleicht nur Zufall, dafs die unmittelbar aus dem Chlorid erhaltene krystallinische Säure, deren Zustand ich nur für eine Afterkrystallisation halte, dieselbe Dichtigkeit wie die im Porcellanfeuer geglühte besitzt.

Im amorphen Zustand ist also die Unterniobsäure bedeutend dichter als im krystallisirten. Die Dichtigkeiten verhalten sich wie 1 : 0,876; die amorphe Säure ist also um ein Achtel ihrer Dichtigkeit dichter, als die krystallinische. Es ist, wie ich schon früher bemerkt, diese Thatsache den Erfahrungen entgegen, die man über die verschiedenen Dichtigkeiten des Granats und des Vesuvians, des Schwefelantimons und der Kieselsäure gemacht hat.

Aufser diesen Dichtigkeitszuständen existiren bei der

Unterniobsäure noch andere, in welchen sie ein noch leichteres specifisches Gewicht als die amorphe und die krystallisirte Säure hat. In diesen Zuständen erscheint sie, wenn die aus dem Chlorid dargestellte Säure einem anhaltenden Kohlenfeuer ausgesetzt worden ist. Während man auf diese Weise bei der Unterniobsäure die leichtesten Modificationen darstellt, erhält man auf ähnliche Weise bei der Niobsäure die dichtesten, was gewifs bemerkenswerth ist.

Das specifische Gewicht der mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzenen Unterniobsäure, namentlich der, welche aus den Columbiten unmittelbar dargestellt worden, ist wie bei der Tantalsäure, ein ganz anderes, als das der aus dem Chloride dargestellten Säure. Es gehen aber die Modificationen von dem hohen specifischen Gewichte durchs Glühen in die über, welche diese Säure zeigt, wenn sie aus dem Unterniobchlorid bereitet worden ist, wie diefs schon oben bemerkt wurde.

Obgleich nun einige Modificationen der Unterniobsäure eine höhere Dichtigkeit haben können, als die Niobsäure, so können beide Säuren doch durch das specifische Gewicht von einander unterschieden werden. Denn in den meisten Zuständen, besonders aber in dem vorzüglich charakteristischen, dem krystallinischen, in welchem beide Säuren eine bestimmte Dichtigkeit zeigen, ist die Niobsäure dichter als die Unterniobsäure, obgleich in letzterer das Verhältnifs der Menge des Metalls zu der des Sauerstoffs ein gröfseres ist als in ersterer. Werden beide Säuren der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so ist das specifische Gewicht der Niobsäure im Mittel 5,79, das der Unterniobsäure 4,602. Das Atomvolum der Niobsäure ist hiernach 140, das der Unterniobsäure 330,4 oder vielmehr nur 165,2. Die Atomvolume der Niobsäure und der Tantalsäure sind nahe übereinstimmend, und würden sich wahrscheinlich noch mehr nähern, wenn wir für die Tantalsäure eine so bestimmte Dichtigkeit im krystallinischen Zustand feststellen könnten, wie für die Niobsäure [1]). Das Atomvolum der

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 426.

Unterniobsäure weicht von diesem Atomvolum bedeutend ab, da sie von einer ganz anderen atomistischen Zusammensetzung ist.

III. *Ueber die verschiedenen Arten der Entladung der Leydener Batterie, und über die Richtung des Haupt- und secundären Nebenstroms derselben; von A. Paalzow.*

Die Glasröhren mit verdünnten Gasen, die sogenannten Geifslerschen Röhren, haben ein neues Hülfsmittel geliefert, verschiedene Arten der Bewegung elektrisirter Massentheilchen direct zu beobachten. Die Verschiedenheiten in der Intensität des Lichtes und der Farben der elektrisirten und erleuchteten Gastheilchen geben eine Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, die noch vermehrt wird, wenn ein starker Elektromagnet auf die Gastheilchen ablenkend einwirkt. Aus den Erscheinungen in den Röhren können dann wichtige Schlüsse gezogen werden auf die Bewegungszustände der elektrisirten Massen in allen übrigen Theilen des Schliefsungsbogens.

Einerseits sind also die Hülfsmittel für das Studium der elektrischen Entladungen vermehrt, andrerseits sind noch viele Fragen über dieselben nicht beantwortet. So haben die Untersuchungen über die Richtungen des secundären Nebenstromes bei der Entladung der Leydener Batterie bei Anwendung der verschiedensten Methoden zu keinen sicheren Ergebnissen geführt[1]). (Die Lehre von der Reibungselektricität von Riefs. 1853 §. 905.) Es schien daher der Mühe werth, das vorher angegebene Hülfsmittel zur Erforschung der Richtung desselben zu benutzen. Da es gelang auf diesem Wege sichere Resultate zu erzielen, so wurde auch der Versuch gemacht, die nun schwierigere

und in der neuern Zeit wieder durch theoretische und experimentelle Untersuchungen angeregte Frage über die Richtung der Entladung des Hauptstromes beantworten zu helfen. In diesem Sinne wurde die folgende Untersuchung begonnen, und es ist der Zweck des vorliegenden Aufsatzes die Methode und die Resultate der Beobachtungen mitzutheilen, und einige Schlufsfolgerungen daraus zu ziehen.

Zum Verständnifs des Folgenden müssen, um Wiederholungen zu vermeiden, dem Leser einige, besonders die durch Plücker's[1]) Untersuchungen gewonnenen Thatsachen in Beziehung auf die Entladungen der Inductionsströme durch die Geifslerschen Röhren, ins Gedächtnifs zurückgerufen werden, weshalb zu beginnen ist, mit

I. der Beschreibung schon bekannter Erscheinungen, welche bei der Untersuchung benutzt wurden.

§. 1. Wir nehmen irgend eine sogenannte Geifslersche Röhre, d. h. eine Glasröhre von cylindrischer Form, in welcher Platindrähte von gleicher Länge und durchaus metallischer Oberfläche in der Richtung der Axe der Röhre so eingeschmelzt sind, dafs sie etwa von der Länge eines Zolles unbedeckt in die Röhre hineingehen, während sie durch einen Zwischenraum von mehreren Zollen bis zu drei bis vier Fufs Länge im Innern getrennt sein können. In diesen Röhren befindet sich ein einfaches Gas, z. B. Stickstoff, oder ein Gasgemisch, z. B. Iod und Stickstoff, verdünnt bis auf den Druck von weniger als einem Millimeter. Wir verbinden die Drahtenden, welche aus der Röhre hervorragen, mit den Polen eines Inductionsapparates, der in Bewegung gesetzt wird durch zwei Grove'sche Elemente und in freier Luft Funken von vier Linien Länge giebt. Wir beobachten dann, dafs an der innern freien Spitze des einen Drahtes ein leuchtender Punkt erscheint, während gewöhnlich der übrige Theil des Drahtes und die Gastheilchen in der Nähe desselben dunkel bleiben. Von diesem Draht ausgehend erscheinen abwechselnd helle und

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 88—106; Bd. 104, S. 143—128 u. 622—630; Bd. 105, S. 67—84.

dunkle Lichtscheiben, deren Axen mit der der Röhre zusammenfallen, und die, im Falle sie gekrümmt sind, ihre Convexität dem andern zuwenden. Vor dem andern Drahte selbst sind die Gastheilchen wieder dunkel, die Länge dieses dunklen Raumes ist verschieden. Der andere Draht selbst, der seiner ganzen Länge nach leuchtet, ist umhüllt von verschiedenfarbigen concentrischen Lichthüllen und der ganze Gasraum, welcher den Draht bis zur Glaswandung umgiebt, leuchtet (z. B. in einer Röhre mit Iod und Stickstoff) in blauem Lichte. (Fig. 1, Taf. VI.)

Da der *erste* Draht mit *dem* Pole der secundären Spirale des Inductionsapparates verbunden ist, der bei der Oeffnung des primären Stromes positiv seyn mufs, so nennen wir ihn den positiven und die leuchtenden Gastheilchen von seiner Spitze bis zum dunklen Raum das positive Licht; den andern Draht den negativen und die leuchtenden Gas- oder Metalltheilchen, welche ihn umgeben, das negative Licht. Wir werden in dem vorliegenden Falle auch den positiven Draht den unbedeckten nennen können und den negativen den bedeckten, in Rücksicht darauf, dafs jener nur an der Spitze, dieser an seiner ganzen Ausdehnung und Umgebung von Licht bedeckt ist. Wir sind daher im Stande die Richtung des positiven Stroms in der secundären Spirale irgend eines Inductionsapparates angeben zu können, indem wir die Geifsler'sche Röhre einschalten; es ist die vom unbedeckten zum bedeckten Draht.

§. 2. Wir nehmen nun einen Elektromagnet von hufeisenförmiger Gestalt und recht grofser Stärke, dessen freie Pole nach oben gerichtet und mit Halbankern versehen sind, die durch ein $\frac{1}{2}$ bis 1^{mm} dünnes Messingblättchen von einander getrennt sind und Rinnen in der Richtung der magnetischen Axe enthalten. In diese Rinnen legen wir unsere cylindrische Röhre, so dafs sie die axiale Lage erhält und ihre Mitte mit der Trennungsstelle die Halbanker zusammenfällt. Wir erregen den Elektromagnet und lassen die Entladungen des Inductionsapparates durch die Röhre hindurchgehen. Um nun die Lage der im Innern der Röhre

leuchtenden Gastheilchen zu bestimmen, stellen wir uns so, dafs wir den positiven Draht zur Rechten, den negativen zur Linken haben, wir unterscheiden ferner die eine Hälfte der Röhre bis zur Trennungsstelle als die rechte und die andere als die linke und in beiden die vordere als die dem Beschauer nähere und die hintere als die ihm fernere. Ist nun der Nordpol des Magnets zur Rechten und der Südpol zur Linken, so leuchten die Gastheilchen am intensivsten an der rechten hinteren inneren Glaswand nicht ganz bis zur Trennungsstelle der Halbanker; über der Trennungsstelle selbst erscheint ein leuchtender Bogen, bestehend aus Lichtschichten, deren Axe gekrümmt ist, und dann erscheinen die Theichen wieder am stärksten leuchtend an der linken vorderen Glaswand. (Fig. 2, Taf. VI.) So ist es, wenn nur das positive Licht der Einwirkung des Magnets ausgesetzt ist. Bildeten die Gastheilchen einen beweglichen, von elektrischen Strömen durchflossenen, Draht, so ist die Ablenkung ganz der Ampère'schen Regel gemäfs. Dieſs zeigt sich auch bei der Umkehrung der magnetischen Pole, so dafs der Südpol zur Rechten und der Nordpol zur Linken des Beschauers zu liegen kommt, da nun das positive Licht am intensivsten an der vordern rechten und linken hintern Glaswand erscheint. Ferner bei einer Umkehrung der Pole des Inductionsapparates, so dafs der positive Pol zur Linken, der negative zur Rechten ist, während der Nordpol des Magnets wieder rechts, der Südpol links liegt, sind die Gastheilchen erleuchtet an der rechten vordern und linken hintern Glaswand, und bei einer Umkehrung der Magnetpole an der vordern linken und hintern rechten. —

Verschieben wir nun die Röhre in axialer Richtung so, dafs die Mitte des negativen Drahts mit der Trennungsstelle der Halbanker des Magnets zusammenfällt, dann erscheinen nur die Gastheile leuchtend, welche auf einer Fläche liegen, die durch magnetische Curven gebildet ist, die durch den Draht gehen, und die Gastheilchen leuchten in dem Scheitel der Fläche am intensivsten und viel heller wie ohne die Wirkung des Magnets. Es sieht so aus, als zöge der Magnet

die leuchtenden Theilchen, die ohne Einwirkung desselben den Raum bis zur Glaswandung ganz erfüllt hatten, in die vorher geschilderte Fläche ganz zusammen. In dem vorliegenden Falle liegt die Fläche in einer Verticalebene, die durch den Draht geht. (Fig. 3, Taf. VI.) Eine Umkehrung der Magnetpole ändert nichts an dieser Erscheinung. Plücker[1]) nennt daher dieses Licht, welches am negativen Draht auftritt, magnetisches, da die leuchtenden Theilchen vom Magnet wie magnetisirte Eisentheilchen angezogen und geordnet werden. Am positiven Draht ist nichts dergleichen zu beobachten.

§. 3: Wir verbinden nun den einen Pol der Inductionsspirale mit der inneren Belegung einer Leydenerflasche von $\frac{1}{2}$ □′ Belegung und führen den andern Poldraht zu dem einen Drahte der Geifsler'schen Röhre, den andern Draht der Röhre zur äufsern Belegung der Flasche. (Fig. 4 Taf. VI. *I* ist der Inductionsapparat, *R* die Röhre und *L* die Leydenerflasche.) Es wird nun beim Oeffnugsstrom des Inductionsapparates die Flasche durch die Elektricität von dem einen Poldraht geladen und die abgestofsene Elektricität der äufsern Belegung der Flasche gleicht sich durch die Röhre mit der Elektricität des andern Poldrahtes aus. Nach der Unterbrechung des Hauptstroms des Inductionsapparates gleicht sich nun die Elektricität der eben geladenen Flasche durch den Inductionsdraht und die Röhre in entgegengesetzter Richtung wie beim Ladungsstrom aus, und bei schneller Aufeinanderfolge von Schliefsung und Oeffnung des Hauptstroms des Inductionsapparates folgen auch in der Röhre schnell aufeinander entgegengesetzte Ströme. Hierbei erscheinen nun die Glastheilchen an beiden Hälften der Röhre identisch erleuchtet; d. h. an beiden Drähten beobachtet man an der Spitze den leuchtenden Punkt und beide sind umgeben von negativem Licht. Die Schichten verhalten sich nach beiden Drähten hin gleich, entweder beobachtet man gar keine Krümmung, oder die

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 113 ff.

Schichten sind X förmig nach entgegengesetzten Seiten gekrümmt. (Fig. 5, Taf. VI.)

Erregen wir jetzt wieder den Elektromagnet, während die Röhre in axialer Richtung in den Rinnen der Halbanker liegt und ihre Mitte mit der Trennungsstelle der Halbanker zusammenfällt, dann erscheinen die Gastheilchen erleuchtet an der vordern und hintern Glaswandung, an der Trennungstelle aber ist, wenn der Nordpol des Magnets zur Rechten und ebenso der positive Draht und der Südpol und der negative Draht zur Linken ist, eine Unterbrechung der Lichtlinie an der hintern Glaswandung, Fig. 6, Taf. VI., indem hier die positiven Lichtlinien abbrechen und in Bogen nach der linken und rechten Hälfte herüber gehen. Kehrt man die Pole des Magnets um und läfst die Richtung des Stroms unverändert, so erscheint diese dunkle Stelle an der vordern Glaswandung. Liegt die Röhre äquatorial zum Magnet so geht die eine Lichtlinie an der untern, die andere an der obern Glaswandung entlang. Das negative Licht an beiden Dräthen wird so abgelenkt, wie es im §. 2. geschildert ist. Am besten sieht man die Trennung beider Lichtströme durch den Magnet, wenn der eine Platindrath in äquatorialer Lage auf der Trennungsstelle der Halbanker aufliegt, indem dann die eine Lichtlinie vor dem Drathe in einer Spitze auslaufend scharf abbricht, während die andere vom Drathe ausgehend an der obern Glaswandung ihren Weg nimmt.

Die angegebenen Thatsachen zeigen zur Genüge, dafs durch eine Geifsler'sche Röhre und einen starken Magnet mit grofser Schärfe entschieden werden kann, ob durch einen Draht elektrische Ströme von einfacher oder alternirender Richtung hindurchgehen.

II. Beschreibung der Entladungen einer Leydener Batterie durch eine Geifsler'sche Röhre.

§. 4. Die Leydener Batterie konnte aus Glasflaschen von $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ □′ innerer Stanniolbelegung zusammengesetzt werden, so dafs die kleinste Belegung $\frac{1}{2}$ und die gröfste 15 □′ betrug. Um alle Erscheinungen, die hier beschrieben werden sollen, aufzuzeigen; genügt jedoch eine

Flasche von $\frac{1}{2}$ □' innerer Belegung. Die Entladungen der Batterie wurden auf zwei verschiedene Arten bewerkstelligt; entweder wurde in den Schliefsungsbogen ein Funkenmikrometer und eine Geifsler'sche Röhre eingeschaltet, wobei dann die Entfernung der Kugeln des Mikrometers als Maafs für die Stärke der Ladung diente, indem die Maschine so lange gedreht wurde, bis die Batterie sich entlud; oder die Batterie wurde isolirt und erst die innere Belegung mit dem Conductor der Maschine und die äufsere Beleguug mit der inneren Belegung einer Lane'schen Maafsflasche verbunden, so dafs die Anzahl der Entladungen der Maafsflasche die Stärke der Ladung angab. Nach Beendigung der Ladung wurde der Schliefsungsbogen, der die Röhre enthielt, mit beiden Belegen verbunden. Ein Fallapparat, wie ihn Ries [1]) beschrieben hat, nur mit geringen Abänderungen, diente dazu, die Batterie erst mit dem Conductor der Elektrisirmaschine, dann mit dem Schliefsungsbogen in Verbindung zu bringen.

Von den vielen Geifsler'schen Röhren, in denen ich die Erscheinungen beobachtet habe, sollen fünf genauer beschrieben werden, die sich in ihren Formen und in der Entfernung der Dräthe wesentlich von einander unterscheiden, und dennoch den Hauptcharakter der Lichterscheinungen zeigen, während gewisse Modificationen in einigen leichter als in andern nachgewiesen werden können.

Röhre No. 1 (Fig. 9, Taf. VI) besteht aus einem Cylinder $0^m,25$ lang und von $0^m,012$ äufseren Durchmesser, mit Kugeln an beiden Enden vom Durchmesser von $0,^m03$.

Röhre No. 2 (Fig. 1) besteht aus einem Cylinder von $0^m,38$ Länge und $0^m,012$ äufserem Durchmesser, an den Enden Cylinder von $0^m,1$ Länge und $0^m,025$ äufserem Durchmesser; darin Platinelektroden von $0^m,04$ Länge.

Röhre No. 3 (Fig. 8) hat eine Länge von $0,^m56$ in der Mitte ein Ei von der Länge von $0^m,11$ und $0^m,06$ kleinsten Durchmesser, dann zwei Cylinder von $0^m,01$ äufserem Durchmesser und darauf 2 Cylinder von $0^m,023$ Durchmesser.

Röhre No. 4 (Fig. 7). Ein Cylinder von $0^m,13$ Länge

1) Die Lehre von der Reibungselektricität §. 365.

und $0^m,03$ äufserem Durchmesser, darin eine Elektrode in der Richtung der Axe $0^m,08$ lang und eine Elektrode senkrecht zur Axe $0^m,027$ lang; beide $0^m,016$ von einander entfernt.

Röhre No. 5 eine Kugel von äufserem Durchmesser von $0^m,04$ mit zwei Elektaden in einer Ebene eines gröfsten Kreises, gleich weit von der Mitte entfernt und einander parallel, $0^m,013$ von einander entfernt.

Nur die Röhren No. 2 und No. 5 sind mir auf Bestellung von Herrn Geifsler in Bonn angefertigt, nach seiner Angabe sollen sie Iod und Stickstoff unter einem Drucke von weniger als 1^{mm} enthalten. Von den übrigen Röhren sind mir die Bestandtheile und der Druck der Gase nicht bekannt.

In allen Röhren nun unterscheidet man drei Hauptarten der Entladungen, die ich in der Reihenfolge, wie sie mit steigender Stromintensität auftreten, aufzähle:

I. Die Gastheilchen leuchten in ganz mattem, weifslichblauem Licht, Schichtung ist entweder gar nicht oder sehr schwach zu sehen, das negative Licht ist vom positiven kaum zu unterscheiden. Der Magnet lenkt die leuchtenden Theilchen nach der Regel des §. 2 ab; die Batterie ist, wie die bedeutende Gröfse des Rückstandes zeigt, unvollkommen entladen.

II. Die nun folgende Entladung ist identisch mit der im §. 2 beim Inductionsapparat geschilderten, und die Ablenkung durch den Magnet erfolgt ebenfalls nach der dort angegebenen Regel. Wir wollen diese Entladung die einfach geschichtete nennen. Obgleich der Hauptcharakter dieser Entladung stets derselbe bleibt, so beobachtet man doch eine grofse Mannigfaltigkeit in der Form, Zahl, Farbe und Intensität der Lichtschichten, in der Intensität und Farbe des negativen Lichts, in dem Auftreten von starker Fluorescenz und Phosphorescenz des Glases in der Umgebung der negativen Elektrode.

III. Der Hauptcharakter der nun folgenden dritten Art der Entladung ist der, dafs unter dem Einflufs des Magnets

nicht eine, sondern mindestens zwei getrennte Lichtlinien gesehen werden. Ich will diese Entladung die alternirende nennen, und nach folgenden Merkmalen in drei Gruppen theilen:

1. Von der Spitze des negativen Drahtes, der deutlich noch das negative Licht zeigt, geht ein geschichteter Lichtkegel aus, der dunkle Raum vor dem negativen Draht bei der Entladung II ist daher verschwunden. Am positiven Pol ist aber noch kein negatives Licht zu sehen, (wenigstens nicht in allen Röhren). Im Innern der Röhre beobachtet man Schichten, die nach entgegengesetzter Seite gekrümmt sind. — Diese Schichten sind sehr verschieden, schmal, eng und weifs, wenn nur metallische Widerstände im Schliefsungsbogen sind, dicker und weiter von einander entfernt, gefärbt wie bei einfach geschichteten Entladungen, wenn flüssige Leiter als Widerstand eingeschaltet werden. (Fig. 8.) Unter dem Einflufs des Magnets tritt die Ablenkung ein, wie sie im §. 3 geschildert ist; die zwei Lichtlinien, welche der Magnet trennt, gehen bei axialer Lage der Röhre an den Glaswandungen entlang.

2. Weifslich gelbes intensives und ungeschichtetes Licht durchzieht die Röhre vom positiven zum negativen Draht, an beiden Polen erscheint negatives Licht. Unter dem Einflufs des Magnets und bei axialer Lage der Röhre sieht man noch an beiden Glaswandungen weifse Lichtstreifen, von denen der eine zuweilen fein geschichtet ist, und zwar ist es, wie diefs die Einwirkung des Magnets zeigt, der, welcher in positiver Richtung vom negativen zum positiven Draht geht. (Fig. 9.) Das negative Licht am positiven Pol wird auf dieselbe Weise, wie das am negativen Pol, abgelenkt nach der Regel des §. 2.

3. Intensives weifses Licht erfüllt die ganze Röhre, am positiven Draht geht es von der Spitze desselben aus und ist hier oft von einer braunen Atmosphäre umgeben, das negative Licht ist an beiden Drähten verschwunden. (Fig. 10.) Sehr mannigfaltig werden auch hier die Erscheinungen, indem mit steigender Stromintensität der negative Draht nur an

der Spitze leuchtet, oder sich der Lichtstrom bis zum eingeschmelzten Ende erstrekt, oder von mehreren Punkten des Drahtes leuchtende Punkte und Lichtstreifen ausgehen, so dafs dieser Draht bald kahl, bald bis zur Mitte, bald in seiner ganzen Länge von Licht bedeckt ist. Der Magnet zerlegt die Lichtstreifen bei axialer Lage der Röhre in *zwei* oder *mehrere* Licht*spiralen*, an der Trennungsstelle der Halbanker ist der dunkle Raum, der im §. 3 geschildert ist, zu sehen, der bei einer Umkehrung der Magnetpole auf der anderen Seite der Glaswandung erscheint. (Fig. 11.) Bei grofser Stromintensität und bei schwachem Magnet ist bei axialer Lage der Böhre nur der dunkle Raum an der Trennungsstelle zu sehen. Bringt man aber dann die Röhre in äquatoriale Lage, so dafs eine der Elektroden über der Trennungsstelle zu liegen kommt, so wird der Lichtstreifen in mehrere zerlegt, und man beobachtet deutlich, dafs die leuchtenden Lichtstreifen am negativen Draht getrennte Lichtlinien sind, die von verschiedenen Stellen des Drahtes, die durch die leuchtenden Punkte angezeigt werden, ausgehen.

Ich habe in Bezug auf mehrere Röhren die Zahlen für die Oberfläche der Batterie, die Stärke der Ladung der Batterie und den Widerstand bestimmt, bei welchen die angegebenen Erscheinungen auftreten. Ich werde aber aus zwei Gründen nur wenige davon mittheilen. Erstens finden sie nur Anwendung für die gegebene individuelle Röhre, deren Gasinhalt nach Druck und Bestandtheilen nicht genau genug bekannt ist. Zweitens sind die Elektroden dieser Röhren spitze Drähte an denen, wie man sich leicht im ganz finstern Zimmer überzeugt, vor der vollständigen Entladung unvollständige Vorentladungen vorhergehen, wodurch eine genaue Bestimmung der Elektricitätsmenge der vollständigen Entladung unmöglich ist. Dafs aber die Form der Elektroden, die Bestandtheile, der Druck, die Temperatur des Gases einen wesentlichen Einfluſs auf die Art der Entladung haben, zeigt sich unter Anderem auch darin, dafs viele Geifsler'sche Röhren auch im Schliefsungsbogen des Inductionsap-

parates erst leuchten, nach dem schon längere Zeit der Apparat in Thätigkeit war.

Ferner, wenn nur die Röhren in den Schliefsungsbogen der Batterie eingeschaltet werden, so dafs keine andere Luftstrecke sich in demselben befindet, so geben sie keine constante Resultate, wenn man die Maschine so lange dreht, bis eine Selbstentladung der Batterie erfolgt. Eine Messung der, von der Elektrisirmaschine in die Batterie, eingeführten Elektricitätsmenge durch die Lane'sche Maafsflasche ist bei dieser Entladung unmöglich, da bei der Form der Elektroden in der Röhre ein grofser Theil der von der äufsern Belegung fortgehenden Elektricität nicht in die Maafsflasche geht, sondern sich vom Schliefsungsbogen aus zerstreut. Die Röhre No. 1 zeigt allerdings bei einer Batterie von 15 □′ Belegung stets einfach geschichtete Entladungen, Röhre No. 2 alternirende, Röhre No. 3 aber einfach geschichtete, alternirende geschichtete und ungeschichtete. Während die Maschine gedreht wird, sieht man im Dunkeln die Gastheilchen in der Nähe der Elektroden leuchten, ein Beweis der fortwährenden Zerstreuung an diesen Stellen. — Wie gering die Dichtigkeit der Elektricität seyn kann, bei welcher eine Entladung in diesen Röhren eintritt, geht auch daraus hervor, dafs die Gastheilchen schon in einer Entfernung von mehreren Fufsen vor einem elektrisirten Conduktor leuchtend werden. — Das philosophische Ei mit Kugelelektroden im Innern, konnte ich nicht anwenden, da die Einwirkung des Magnets auf die leuchtenden Gastheilchen wegen ihrer zu grofsen Entfernung zu schwach wird.

Im Allgemeinen will ich bemerken, dafs die zweite Art der Entladung, die einfach geschichtete, nur bei grofsen Widerständen auftritt. Ich werde später angeben, wie man sich ohne Geifsler'sche Röhren davon überzeugen kann, ob einfache oder alternirende Entladungen stattfinden, und dafs bei kurzen metallischen Widerständen die Entladungen stets alternirend sind, und dafs dann die einfachen Entladungen oft erst eintreten, wenn aufser der Geifsler'schen Röhre noch eine Funkenstrecke im Schliefsungsbogen ist.

wodurch offenbar der Widerstand vermehrt wird. Werden die Elektricitätsmengen und Dichtigkeiten gröfser, so müssen die metallischen Widerstände sehr grofs werden, um eine alternirende Entladung in eine einfache übergehen zu lassen. Mir ist es erst gelungen durch Einschaltung eines mehr als 700^{m} langen Kupferdrahtes von 0^{mm},18 Durchmesser, der in vielen Windungen aufgewickelt war.

Treten nun mit steigender Elektricitätsmenge und Dichtigkeit immer stärkere alternirende Entladungen auf, so müssen auch die Widerstände immer gröfser werden, um sie in einfache übergehen zu lassen; die Entladung III, 3 habe ich besonders in der Röhre No. 1 und No. 2 beobachtet bei einer Batterie von $\frac{1}{7}$ □' Belegung und nur metallischem Widerstande. Durch Einschaltung eines Kupferdrahtes von 100' Länge und 1^{mm} Durchmesser in 81 Windungen wird diese Entladung in die von III, 2 übergeführt. Die doppelt geschichtete Entladung mit breiten Schichten, die Entladung III, 1, erhält man durch Einschaltung von flüssigen Widerständen, z. B. von Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1,25.

Um eine bessere Uebersicht über die Verhältnisse zu erhalten, gebe ich in der beifolgenden Tabelle für die Röhre No. 3 die Zahlenverhältnisse. Die Ueberschrift giebt die Gröfse der Belegung der innern Oberfläche der Batterie; die erste Rubrik enthält die Art der Entladung, die zweite die Widerstände, der Widerstand I ist eine Kupferspirale, der Draht derselben von 784^{m},5 Länge und 0^{mm},18 Durchmesser in 6054 Windungen, II das Doppelte des vorigen, III das Dreifache. IV ist der Widerstand einer Säule Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1,25 von 0^{m},22 Länge und 0,144 Linien Durchmesser, V ist eine Kupferspirale, der Draht derselben von 100' Länge, 1^{mm} Durchmesser, in 81 Windungen. Der nothwendige Widerstand bestand aus kurzen und 1^{mm} dicken Kupferdrähten mit Kautschuck und Schellack überzogen. Die dritte Rubrik enthält die Zahl der Maafsflaschen. Das Wort »bis« bedeutet, dafs bei gröfseren als den angegebenen Flaschen-

zahlen die alternirende Entladung eintritt. Die angewandte Maafsflasche hatte eine innere Belegung von $\frac{1}{2}$ □′ und die Kugeln waren 0,12 Linien von einander entfernt.

Tabelle für Röhre No. 3.

Entladungen.	Widerstand.	Zahl der Maafsflaschen.
Batterie-Belegung 15 □′.		
einfach geschichtete	nothwendiger	20—23
» »	I	bis 42
» »	II	bis 72
» »	III	bis 90
» »	IV	bis 110
doppelt geschichtete Entladung (III, 1)	V	30
alternirende mit negativem Licht an beiden Polen	V	60
Batterie-Belegung $7\frac{1}{2}$ □′.		
einfach geschichtete	nothwendiger	5—6
» »	I	bis 24
» »	II	bis 36
» »	III	bis 40
» »	IV	bis 60
Batterie-Belegung $2\frac{1}{2}$ □′.		
einfach geschichtete	nothwendiger	5—6
» »	I	bis 9
» »	II	bis 13
» »	III	bis 18
» »	IV	bis 20
alternirende mit feiner doppelte Schichtung	V	7—8
alternirende mit negativem Licht an beiden Polen	V	13 u. mehr

Aus diesen Zahlen gewinnt man die Ueberzeugung, dafs sich die Grenzen der Elektricitätsmenge, bei gegebener Batteriebelegung und gegebenem Widerstande, für eine bestimmte Art der Entladung recht gut angeben lassen. Diese genügen für die Schlüsse, die ich zunächst aus den Resultaten ziehen möchte; um absolut genaue Zahlen (wenn es möglich seyn sollte) zu erhalten, aus denen noch anderweitige Schlüsse gezogen werden könnten, mufs erst die Ab-

hängigkeit der Erscheinungen von dem Zustande des Gases, von der Form der Röhren und der Elektroden nachgewiesen werden: eine Untersuchung, mit der einer meiner Freunde beschäftigt ist.

§. 5. Den allgemeinen Charakter der Entladungen des Conductors der Elektrisirmaschine durch die Geifsler'schen Röhren habe ich ebenfalls studirt und alle drei Arten der Entladung aufgefunden, jedoch will ich Genaueres hierüber noch nicht mittheilen, und auch über die Entladungen in Zweig- und Nebenströmen nur die Thatsachen, welche für die zu erörternden Folgerungen von Wichtigkeit sind.

Beim Hauptstrom findet nämlich das Auffallende statt, dafs bei den starken alternirenden Entladungen (III, 3) oft, aber nicht immer, ein bedeutender Unterschied an beiden Elektroden darin besteht, dafs das intensive Licht nur von der Spitze des positiven Drahtes ausgeht, während der negative Draht ganz damit bedeckt ist. Dieses ist auch bei Zweigströmen der Fall, aber es tritt auch das Umgekehrte ein, dafs der negative Draht nur an der Spitze leuchtet, und der positive ganz mit Licht bedeckt ist. Ferner erschien das negative Licht am positiven Pol beim unverzweigten Hauptstrom nur an der Röhre 3 und 5 ohne Einschaltung von spiralförmig gewundenem Draht, während bei den andern Röhren dazu eine solche Einschaltung nöthig war. In den Zweigströmen tritt aber diese Erscheinung in allen Röhren ohne Einschaltung von Widerständen sehr häufig auf.

Bei den Nebenströmen, die in parallel ausgespannten Drähten, in ebenen und cylindrischen Spiralen verliefen, habe ich stets nur die dritte Art der Entladungen beobachtet und zwar in allen drei Modificationen, doppelt geschichtetes Licht, negatives Licht an beiden Elektroden, auch wenn nur der nothwendige Widerstand im Schliefsungsbogen war; gerader und spiralförmiger Verlauf der Lichtlinien unter dem Einfluſs des Magnets. Auch hier erscheint bald der positive, bald der negative Draht mit Licht bedeckt, während der andere nur an der Spitze leuchtet. Unter dem Einfluſs des

Magnets läfst sich sehr häufig ein Unterschied in der Intensität der beiden Lichtlinien wahrnehmen.

§. 6. Die geschilderten Erscheinungen lassen sich zum Theil durch folgende Annahmen erklären:

1. Die Lichterscheinungen der dritten Art werden erzeugt durch eine Reihe von Strömen, welche abwechselnd in entgegengesetzter Richtung durch den Schliefsungsbogen gehen.

2. Die Gastheilchen erhalten bei der dritten Art der Entladung eine stärkere fortschreitende Bewegung vom positiven zum negativen Pol, wie bei der Entladung der zweiten Art, der einfach geschichteten.

Dafs die Entladungen einer Batterie unter gewissen Bedingungen in mehreren einzelnen Partialentladungen erfolgen, behauptete Riefs[1]). Feddersen[2]) zeigte direct die Richtigkeit der Riefs'schen Behauptung, meinte aber, dafs diese einzelnen Entladungen abwechselnd nach entgegengesetzter Richtung vor sich gingen. Ist diese Behauptung richtig, dann müssen wir in den Geifsler'schen Röhren eine Uebereinanderlagerung von mehreren Lichterscheinungen bekommen, da die einzelnen sich so schnell folgen, dafs sie nicht getrennt beobachtet werden können. Erfolgen sie nun nach entgegengesetzter Richtung und ist der Magnet noch im Stande sie abzulenken, so müssen unter seinem Einfluss mindestens zwei Lichtlinien beobachtet werden, die nach ensgegengesetzter Richtung verlaufen. — Dafs diefs geschieht, ist vorher gezeigt worden. Ja es lassen sich oft mehrere Ströme nachweisen, da besonders das Licht, welches den negativen Draht umgiebt, unter dem Einfluss des Magnets, in eine gröfsere Anzahl als zwei Lichtlinien zerlegt wird.

Hätten alle Partialentladungen die Form der einfach geschichteten, so müfste an beiden Elektroden stets negatives Licht auftreten. Diefs erscheint, wie angegeben ist, sowohl beim Hauptstrom als auch bei Zweig- und Nebenströmen.

1) Lehre von der Reibungselektricität §. 635.
2) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 497.

Aber nicht immer. Daraus mufs man schliefsen, dafs bei gegebener Dichtigkeit des Gases eine ganz bestimmte Stromintensität nöthig ist, damit dieses Licht überhaupt auftrete. Denn es verschwindet auch selbst am negativen Draht bei bestimmten Intensitäten des Stroms gänzlich. Es würde daher, nach meiner Ansicht, bei starken elektrischen Strömen, auch bei jeder einzelnen Partialentladung, Schichtung und negatives Licht verschwinden, Beides aber wieder hervorgerufen werden können durch passende Veränderung des Schliefsungsbogens. — Nehmen wir alternirende Entladungen als bestehend an, so können variiren: die Dauer jeder einzelnen Entladung, die Art der Abnahme der Intensität des Stroms von Entladung zu Entladung, und die gröfsere oder geringere fortschreitende Bewegung der Gastheilchen. Durch Feddersen ist nun, wenn ich nicht irre, gezeigt, dafs durch Einschaltung von spiralförmig gewundenen Widerständen die Dauer jeder einzelnen Entladung vergröfsert wird, und aus Hankel's Versuchen [1]) folgt, dafs das Verhältnifs der Intensitäten der einzelnen Entladungen weniger schnell abnimmt, während die Intensität jeder einzelnen vermindert wird. Durch Einschaltung von spiralförmigen Widerständen würden darnach die Partialströme des Hauptstromes ähnlich denen in den Zweig- und Nebenströmen, und damit das Gemeinsame der Lichterscheinungen in diesen drei Fällen erklärlich. Das Fehlen des negativen Lichts am positiven Draht ist daher kein Beweis gegen die Annahme der alternirenden Ströme, die ja stets der Magnet aufweist. Liefsen sich die einzelnen Partialentladungen in der Röhre getrennt beobachten, so liefsen sich auch die Bedingungen, unter denen das negative Licht auftritt oder nicht, genauer angeben und vielleicht die Natur dieses räthselhaften Lichtes besser ergründen.

Es ist ferner oben gezeigt worden, dafs bei starken alternirenden Entladungen der Magnet die leuchtenden Gastheilchen nicht in zwei getrennte gerade Lichtlinien zerlegt, sondern dafs mehrere übereinander gewundene Lichtspiralen

1) Pogg. Ann. Bd. 69, S. 337.

erscheinen. Diese lassen sich kaum anders erklären als durch eine starke fortschreitende Bewegung der Gastheilchen. Diese in Combination mit der drehenden Einwirkung des Magnets macht die spiralförmige Bewegung leicht begreiflich. Die Beobachtung, dafs dieser spiralförmige Verlauf aufhört, wenn in den Schliefsungsbogen spiralförmig gewundene metallische Widerstände eingeschaltet werden, spricht wieder dafür, dafs die Intensität der Stroms dadurch mehr vermindert wird, wie wenn dieselben gerade ausgespannt wären.

Wenn wirklich stark fortschreitende Bewegungen der Gastheilchen vom positiven zum negativen Draht stattfinden, dann müssen durch die Alternation der Ströme Aufstauungen der Gastheilchen an einzelnen Stellen eintreten. In solchen Aufstauungen suche ich den Grund der Erscheinung, dafs am negativen Draht bald das Licht von der Spitze, von der Mitte oder vom Ende ausgeht. Ich bin noch damit beschäftigt in einer besonders dazu construirten Röhre solche Aufstauungen direct nachzuweisen.

§. 7. Man könnte versuchen, die angeführten Erscheinungen der dritten Art der Entladung anzuknüpfen an die alternirenden Ströme, welche man in den Geifsler'schen Röhren beobachtet, wenn auf die Glaswandung, also fern von den Elektroden, Metallbelegungen aufgesetzt werden, mit denen die Pole eines Induktionsapparates verbunden werden. Die Entstehung dieser alternirenden Entladungen ist leicht zu übersehen, und oft beschrieben. Die Erscheinung dieser weifs geschichteten Ströme ist aber wesentlich verschieden von den im §. 4 geschilderten. Die Ströme sind von geringer Intensität und es fehlt das negative Licht gänzlich oder ist sehr schwach. Die Bedingungen zur Entstehung dieser alternirenden Ströme fehlen aber in dem Schliefsungsbogen der Leydener Batterie. In dem Schliefsungsbogen einer Induktionsspirale wird das Glas allerdings wie Riefs[1]) gezeigt hat, von der einen Elektrode her mit positiver von der andern mit negativer Elektricität geladen,

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 321.

im Schliefsungsbogen der Leydener Batterie dagegen wird an beiden Elektroden auf dem Glase die Elektricität angehäuft, welche der der innern Belegung der Batterie gleichnamig ist. In der Röhre könnte daher durch eine solche Ladung des Glases nur ein Strom von derselben Richtung wie der Hauptstrom entstehen. Bei den vorher beschriebenen Erscheinungen gehen übrigens die Entladungen sichtbar vom Drahte nicht vom Glase aus.

§. 8. Es lassen sich aber andere Erscheinungen anführen, welche mit dem Auftreten der alternirenden Ströme in der Röhre, an andern Stellen des Schliefsungsbogens sich nicht nur quantitativ sondern qualitativ ändern, und somit beweisen, dafs die beschriebenen Phänomene nicht durch die Beschaffenheit der Röhre hervorgerufen werden, sondern von einer Aenderung der Art der Entladung herrühren. Ohne hier die Savary'schen Versuche über die anomale Magnetisirung, welche ihn zuerst auf die Idee von alternirenden Bewegungen im Schliefsungsbogen der Batterie brachten[1]), zu erwähnen; und ohne Rücksicht zu nehmen auf die von Wollaston beobachtete doppelte Zersetzung des Wassers[2]), da sie auch anders gedeutet werden kann[3]), soll hier von begleitenden Erscheinungen nur das angeführt werden, was sich auf die Funkenerscheinung in der atmosphärischen Luft und auf die Elektrolyse von Iodkalium bezieht. — Befindet sich nämlich in demselben Schliefsungsbogen einer Batterie eine Geifsler'sche Röhre und ein Funkenmikrometer mit Kugeln oder Drähten, welche letztere unter dem Mikroskop beobachtet werden können, so ist bei den einfach geschichteten Entladungen der Funke in der Luft eine feine Lichtlinie von rother Farbe, die an der positiven Kugel oder Draht mit einem leuchtenden Punkt beginnt, während an der negativen Kugel oder Draht eine violette Lichtfläche oder Lichtkappe sich zeigt. (Fig. 12, Taf. VI.) Bei alternirenden Entladungen dagegen beobachtet man entweder an beiden Drähten das blaue negative Licht,

1) Pogg. Ann. Bd. 10, S. 103 — 104.
2) Gilbert's Ann. Bd. 11, S. 110.
3) Pogg. Ann. Bd. 71, S. 214.

(Fig. 13), und diese Beobachtung würde sich an die von Faraday[1]) gemachte anschliefsen, welcher im philosophischen Ei dieses blaue Licht auch an der positiven Kugel gesehen hat, oder (und zwar bei gröfseren Intensitäten) es fehlt an beiden Polen das negative Licht, es gehen von der Spitze der Drähte Lichtkugeln aus, welche, mit einer braunen Atmosphäre umgeben, zwischen sich einen hellen weifsen Lichtstreifen einschliefsen, welcher viel breiter ist, wie der bei der einfachen Entladung, aber doch schmäler als der Durchmesser der Lichtkugeln. (Fig. 14.) Man kann auf diese Weise ohne Geifsler'sche Röhre die Entladungen II und III sehr gut unterscheiden, was bei vielen Untersuchungen von Vortheil seyn wird, da die Geifsler'schen Röhren immer einem bedeutenden Widerstande gleichkommen, der manche Erscheinungen wesentlich modificirt.

In Betreff der Elektrolyse von Iodkaliumkleister will ich vorläufig noch Folgendes anführen: Bringt man in den Schliefsungsbogen der Batterie eine Geifsler'sche Röhre und aufserdem ein Capillarrohr mit der angeführten Flüssigkeit gefüllt, in welches feine Platindrähte führen, so scheidet sich bei einfach geschichteten Entladungen in der Geifsler'schen Röhre nur am positiven Pol Iod aus. Bei alternirenden Entladungen wurde das Capillarrohr jedesmal gesprengt. Wurde zwischen die Spitzen der Platindrähte ein Stück Fliefspapier mit der Flüssigkeit benetzt eingeschaltet, so wurde auch jetzt bei einfachen Entladungen der Iodfleck unter dem positiven Pol beobachtet; bei alternirenden Entladungen ging der Funke in der Luft über, ohne das Iodkalium zu zersetzen. Wenn die Elektroden, welche bis zur äufsersten Spitze isolirt waren, so dafs nur der Querschnitt des Drahtes freiblieb, fest gegen das Papier gedrückt wurden, so liefs die Entladung in der Luft auf dem Papier eine braune Spur zurück. Brachte man das befeuchtete Papier so an, dafs die eine Elektrode auf der einen, die andere auf der entgegengesetzten Papierfläche auflag, so wurde unter hellen Funken das Papier durchlöchert und

1) *Exper. research.* 1544.

keine Zersetzung des Iodkalium beobachtet. Wurde das Papier von oben her auf beide Elektroden fest aufgedrückt, so entstand bei recht starken Entladungen über jeder Elektrode ein grofses Loch, welches nach oben aufgerissen war. Zersetzung war nicht zu beobachten.

§. 9. Durch die theorethischen Untersuchungen von Thomson[1]) und Kirchhoff[2]), ist gezeigt, dafs die Elektricität sich unter gewissen Bedingungen in verschiedener Weise bewegen kann, entweder nach Art der Wärme, oder nach Art des Schalles. Die von den Verfassern angenommenen Verhältnisse sind wesentlich verschieden von denen einer geladenen Batterie. Ihre Resultate, die aufserdem noch untereinander nicht vergleichbar sind, lassen sich ohne bedeutende Modificationen nicht auf die Entladung einer Batterie anwenden. Nach Kirchhoff würde der Uebergang der einen Entladungsart in die andere nur von der Gröfse des Widerstandes des Drahtes abhängen, nach Thomson von der Beschaffenheit des Drahtes, (z. B. auch, ob er spiralförmig aufgewunden ist, oder nicht) und von der Gröfse des zu entladenden Conductors; nach Beiden hängt aber der Uebergang nicht ab von der angesammelten Elektricitätsmenge. Nach meinen Untersuchungen hängt nun aber der Uebergang durchaus auch von der Elektricitätsmenge und von der Dichtigkeit ab. Diese spielt wohl darum bei beiden Theoretikern keine Rolle, weil sie in ihrem Drahte keine Lücke, also auch keine Luftstrecke, annehmen, welche der elektrische Strom erst zu durchbrechen hätte; eine Bedingung, welche die von ihnen hypothetisch angenommenen Verhältnisse wesentlich modificiren mufs.

Nachschrift.

Hr. v. Oettingen hat eine Röhre construirt, um darin die Stromverzweigung zu beobachten; die Röhre ist in der Fig. 15, Taf. VI abgebildet und mit atmosphärischer Luft von der Dichtigkeit von 2 bis 3^{mm} gefüllt. Der positive Pol des

1) *Phil. Mag.* 1853, *V* (4) *p.* 393.
2) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 193.

Induktionsdrahtes wurde zu den Drähten 1 und 2 geführt, der negative zu den Drähten 3 und 4; der Strom verzweigte sich nun so, dafs er nur vom Draht 1 nach 3 und 4 ging, 2 blieb ganz dunkel. Wurde die Richtung umgekehrt und 3 und 4 mit dem positiven, 1 und 2 mit dem negativen Pol verbunden, so ging wiederum das positive Licht nur von einem Draht aus, z. B. von 3 und verzweigte sich nach 1 und 2. Also in jedem Falle zeigte sich nach einem Zweige hin keine Entladung. Es läfst sich diese Erscheinung anknüpfen an die bekannte, dafs das positive Licht auch sonst von *einer* Spitze ausgeht, während das negative sich auf einer Fläche ausbreitet. Werden nun vom Induktionsapparat *alternirende* Entladungen hindurchgesendet nach dem Schema der Fig. 4, Taf. VI und werden die Zweige 1 und 2 mit dem positiven, 3 und 4 mit dem negativen Draht verbunden, so erscheint nun an allen 4 Drähten negatives Licht, und nach dem Zweige (2), der bei einfachen Entladungen ganz dunkel blieb, kommt nun der alternirende Strom. Diese Theilung findet aber nur bei bestimmtem Drucken des Gases und bei bestimmten Intensitäten statt.

Eine solche Röhre kann daher auch als ein Prüfungsmittel benutzt werden, ob bei der Entladung einer Batterie einfache oder alternirende Entladungen auftreten. Es zeigte sich nun in der That, dafs bei geringen Intensitäten das positive Licht nur am Draht 1, das negative bei 3 und 4 gesehen wurde; bei gröfsern erschien dann auch am Draht 2, der bei den einfachen stets dunkel blieb, und der, wenn die Entladung stets einfach blieb, nur positives Licht zeigen müfste, negatives Licht. Dadurch ist es mir gelungen das negative Licht des alternirenden Stroms, also am positiven Pol, in den Fällen zu sehen, wo es in ein und derselben Röhre darum nicht sichtbar wird, weil es durch das helle positive Licht verdeckt wird; z. B. bei der Einschaltung von verdünnter Schwefelsäure in den Schliefsungsbogen.

IV. *Bestimmung der optischen Constanten krystallisirter Körper;* *von Albrecht Schrauf in Wien.*

In zwei von mir in den Sitzungs-Berichten der Wiener Academie veröffentlichten Untersuchungs-Reihen sind die Brechungs- und Dispersions-Verhältnisse von 20 krystallisirten Körpern mitgetheilt. Die Ueberzeugung nämlich, dafs die Physik der Krystalle ungleich mehr als jede andere Disciplin absolut genauer quantitativer Bestimmungen bedarf, hat mich bewogen zuerst für die bisher wenig beachtete Dispersion und Brechung genaue Thatsachen zu erforschen. Denn während bei 1000 Substanzen krystallographisch gegen 200 allgemein optisch untersucht sind, fehlt die Kenntnifs der Brechung und Dispersion bei vielen, jener Factoren nämlich, welche, da sie die Quantität und Qualität der Einwirkung der Substanz auf die Fortpflanzung des Lichtes darstellen, zum Aufbau der Theorie absolut nothwendig sind.

Es tritt auf diesem grofsen Gebiet die Nothwendigkeit einiger allgemeiner Gesichtspunkte, welche fähig sind die Thatsachen zu ordnen und zu erklären, immer mehr heran, und doch haben bisher nur die wenigsten Erforschungen auf allgemeine Gesetze zurück geführt werden können; denn die grofse Frage, welcher der Physik der Krystalle vorliegt, ist: Welches ist der Causalnexus zwischen chemischer Constitution und den morphologischen und optischen Verhältnissen? — Wohl hat für den Zusammenhang von chemischer Constitution und morphologischem Verhältnifs Mitscherlich den Beginn gemacht durch seine Entdeckung der Isomorphie, hingegen für die allgemeine Lösung der Frage wurde noch kein Schritt gethan.

Wenn sich nun in der letzten Zeit sogar manche Bedenken gegen die Möglichkeit des Vorhandenseyns eines Connexes geltend gemacht haben, so soll es nun Zweck einer

Untersuchung seyn, nicht blofs wie der Titel sagt, die Lücke in der Kenntnifs der Thatsachen auszufüllen, sondern manche allgemeine Erklärungen zu geben, welche darauf hinweisen sollen, dafs ein Connex vorhanden seyn und gesucht werden mufs.

Im Nachfolgenden werde ich nur einige Sätze anführen, deren Lösung vollendet ist; ihre allgemeine Beweisführung und Anwendung werde ich in den späteren Reihen meiner Untersuchungen im Anschlufs immer an gewonnene praktische Thatsachen, welche Erklärung fordern, ausführlich publiciren

Die wichtigsten hiervon, welche sich einfach geben lassen, sind:

§. 1. Die Berechnung, Zeichnung und Ableitung aller krystallographischen und physikalischen Eigenschaften des rhomboëdrischen Systems ist bei Zugrundelegung von drei senkrechten Axen möglich[1]); die Axe c coïndicirt mit der rhomboëdrischen Hauptaxe, a und b coïncidiren mit den Diagonalen des Prisma von 60°.

§. 2. Als charakteristische Gleichungen haben daher für die symmetrischen Krystallsysteme folgende Indices zu gelten.

Rechtwinklige Axen:

tesseral	$a:b:c$	=	$1:1:1$
pyramidal		=	$1:1:l$
rhomboëdral		=	$\sqrt{3}:1:l$
prismatisch		=	$h:1:l$

§. 3. Die optischen Elasticitätsaxen[2]), welche mit der Diagonale eines Prisma von 60° coïndiciren, sind einander nahe gleich, und zwar (sind α und β Elasticitätsaxen, a und b Krystallaxen) gilt für $\lim \frac{a}{b} = \sqrt{3}$, — $\alpha = \beta$.

§. 4. Ist im prismatischen System ein Prisma von 60° vorhanden, so ist die erste Mittellinie senkrecht auf den Diagonalen desselben.

1) Dieser Satz erklärt zugleich die Möglichkeit des Vorkommens optisch zweiaxiger Substanzen im rhomboëdrischen Systeme.

2) Ad §. 3—8. Als Beweis und Beispiel haben alle bisher optisch untersuchten Substanzen des prismatischen Systems zu gelten.

§. 5. Sind mehre Prismen von 60° vorhanden, so steht die erste Mittellinie senkrecht auf den Diagonalen dieser Prismen, und zugleich auf der Spaltungsfläche.

§. 6. Die erste Mittellinie ist im allgemeinen senkrecht zur Diagonale von Prismen, welche die einfachen Verhältnisse, z. B. $1 : \sqrt{3} : \sqrt{5} : \sqrt{7}$ zur Limite haben.

§. 7. Die Dispersion der optischen Axen richtet sich nach der Gröfse der Krystallaxe (d), mit welcher die mittlere Elasticitätsaxe (β) zusammenfällt. *A*) Verhalten sich nämlich die Krystallaxen (d_{2m} Krystallaxe, mit welcher die 2. Mittellinie coïndicirt; d_β, mit dieser coïndicirt die mittlere Elasticitätsaxe) wie Quadratwurzeln ungerader Zahlen, so ist für

$$\begin{array}{ll} d_\beta > d_{2m} & \varrho > v \\ d_\beta < d_{2m} & \varrho < v \end{array}$$

B) Verhalten sich hingegen dieselben wie Quadratwurzeln gerader zu ungeraden Zahlen, so ist das Gesetz der Dispersion das entgegengesetzte.

§. 8. Hemimorphe Körper befolgen für die Dispersion die entgegengesetzten Gesetze.

§. 9. Ist nach Cauchy [1]) der Brechungsindex $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$, wo A der erste Refractions-, B der Dispersions-Coëfficient ist, so besteht zwischen Dichte und A und B folgendes Gesetz

$$\int_{\lim D=0}^{D=x} 2A\,dA = \int_{\lim D=0}^{D=x} M\,dD$$

$$\int_{\lim D=0}^{D=x} dB = \int_{\lim D=0}^{D=x} 2N\,dD$$

1) Ad §. 9—15. Als Beweis für diesen Satz können Kalkspath, Aragonit; Diamant, Graphit, Kohle, WWasser, Eis und alle von Dale und Gladstone untersuchten Stoffe gelten; ferner die Varietäten von Topas, Beryll und Apatit u. s. w.

wo M und N für jeden Grundstoff bestimmte invariable Gröfsen sind.

Bezeichnet man mit M das specifische Refractionsvermögen, mit N das specifische Dispersionsvermögen, so sind M und N ermittelbar durch

$$\frac{A^2-1}{D}=M,\quad \frac{B}{D^2}=N.$$

§. 10. Aus §. 9 folgt, dafs die Dichte des Aethers mit der Dichte der Körper proportional gesetzt werden kann.

§. 11. Es kann zumeist nicht die Elasticität, sondern vorzüglich die Dichte (Fresnel'sche Ansicht) variiren.

§. 12. Aus §. 9 folgt, dafs die Fortpflanzung des Lichtes auch unabhängig von den Körpermolecülen dargestellt werden könnte.

§. 13. Leitet man die Fresnel'sche Formel aus der Erhaltung der lebendigen Kräfte ab, und substituirt für die Dichte den Ausdruck $\frac{A^2-1}{D}$, so erhält man eine der Cauchy'schen ähnlich gebaute Formel.

§. 14. Aus §. 9 folgt die Möglichkeit, die Dichte nach den drei Dimensionen eines Krystalls berechnen zu können, und dieses neue Moment in Connex mit den übrigen physikalischen Eigenschaften zu bringen.

§. 15. Da sich die Dichten wie die Massen, diese wie die Distanz der Molecüle verhalten, so ist der Dispersionscoëfficient dem allgemeinen Gesetz der Gravitation unterworfen, und man könnte schreiben $\frac{B}{r^2}=N$, wobei nur zu bemerken, dafs, in Folge der gröfseren oder geringeren Verschiebbarkeit der Molecüle für verschiedene Stoffe, N variabel seyn mufs.

§. 16. Da die Grundstoffe (nach Bödeker) nicht mit derselben Atomgliederung und Dichte, die sie im freien Zustand besitzen, Verbindungen eingehen; so kann man annehmen, dafs sie vielleicht Doppelmolecüle oder Halbmolecüle zu bilden genöthigt sind; im ersteren Falle ist das

specifische Refractionsvermögen halb, im zweiten hingegen doppelt so grofs wie im freien Zustand.

§. 17. Nach Annahme des §. 16 lassen sich alle Brechungsindices chemischer Verbindungen und Mischungen berechnen, — absolut genau alle gröfseren Gruppen, von denen einige Glieder und hierdurch das Gesetz der chemischen Constitution bekannt sind. Als allgemeines Gesetz gilt hier: Stoffe mit nahe gleichen specifischen Refractionsvermögen verbinden sich ohne Aenderung derselben; besitzen sie hingegen sehr verschiedene und weit aneinander liegende, so streben sie dieselben homogen zu machen: nämlich nach §. 16 wird das kleinere Brechungsvermögen verdoppelt, das gröfsere hingegen halbirt.

§. 18. Der Dispersionscoëfficient zusammengesetzter Stoffe scheint sich ebenfalls aus den unter §. 9 und §. 16 aufgestellten Grundsätzen ableiten zu lassen, wenn man bedenkt, dafs, da B von d^2 abhängt, B mit dem Quadrate der Molecularverdichtung (§. 16) sich proportional ändern mufs [1]).

§. 19. Aus §. 9 folgt, dafs bei Verdichtung der brechenden Substanz die Fraunhofer'schen Linien (obgleich die Constanz der Wellenlängen, für welche sie gelten, erhalten bleibt) gegen das violette Ende hin ihre Mitte verschieben; analog mit den von A. Weifs beobachteten Absorptionsphänomenen. Daher die Absorption nebst von anderen Ursachen, auch von der Wellenlänge abhängig seyn mufs.

Diese und einige ähnliche Sätze, deren Ableitung mir gelungen, sie mögen vielleicht bis jetzt noch in vieler Beziehung unvollständig seyn, zeigen jedoch, dafs es auch auf diesem Gebiete theoretische Anknüpfungspunkte giebt, welche es mit dem Fortschritt der Untersuchung möglich machen, den wirklichen Connex der Thatsachen zu ge-

1) Wegen Mangels an Kenntnifs der Dispersionscoëfficienten der Grundstoffe ist es unmöglich, den Satz zur Evidenz zu bringen. — Als Beweis kann Schwefelkohlenstoff dienen; Aehnliches scheinen die Untersuchungen über Mischungen darzulegen.

winnen. Mein Bemühsn wird dahin gehen, die bisher bekannten Thatsachen möglichst zu ordnen und unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen, und so für eine künftige wissenschaftliche Theorie einige Vorarbeiten zu liefern. Diese Untersuchungen werde ich allmählich in möglichster Vollständigkeit publiciren, immer in Anschluſs an Beobachtung und Erscheinung, zu welcher sie die Erklärung abzugeben vermögen, um den sicheren Boden des Experimentes nie zu verlassen.

Hier will ich nur bloſs ein kurzes Resumé über die gewonnenen Thatsachen der beiden ersten Untersuchungsreihen, welche ich in den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wiss. Band XLI und XLII veröffentlicht, anführen. Diese wurden im physikalischen Institut durchgeführt, und nur durch die gütige Liberalität sowohl des Directors desselben, als auch des Directors des k. k. Hofmineralienkabinets und des Vorstandes des chemischen Laboratoriums der geologischen Reichsanstalt ermöglicht.

Dieselben enthalten Brechungsexponent, berechnete Axenwinkel, Oeffnung des Kegels der inneren konischen Refraction, Messung des scheinbaren Axenwinkels und krystallographische Untersuchungen. Der Kürze halber werde ich bloſs den Brechungsexponent für die Fraunhofer'sche Linien B und H, und die wichtigsten krystallographischen Bestimmungen mittheilen.

I. Diamant (C).

$\mu B = 2{,}46062$ $\quad$ $\mu H = 2{,}51425$

II. Mellit (Al_2O_3, $3C_4O_3 + 18HO$).

$^{w}B = 1{,}53450$ $\quad$ $^{s}B = 1{,}50785$

$^{w}H = 1{,}56110$ $\quad$ $^{s}H = 1{,}52769$

III. Essigsaures Uranoxyd-Ammoniak, pyramidal.
($Am\,O\,\overline{A} + 2(U_2O_3\,\overline{A}) + 6HO$).

$^{w}B = 1{,}47538$ $\quad$ $^{s}B = 1{,}48770$

$^{w}H = 1{,}50687$ $\quad$ $^{s}H = 1{,}51974$

IV. Kalium-Cadmium-Chlorid ($2KCl + CdCl$).

Rhomboëdrisch $a : c = 1 : 1{,}6483.$

$^{w}B = 1{,}58409$	$^{s}B = 1{,}58420$
$^{w}H = 1{,}62083$	$^{s}H = 1{,}62100$

V. Ammonium-Cadmium-Chlorid ($2H_4NCl + CdCl$).

Rhomboëdrisch $a : c = 1 : 1{,}5704.$

$^{w}B = 1{,}59581$	$^{s}B = 1{,}59610$
$^{w}H = 1{,}64142$	$^{s}H = 1{,}64180$

VI. Natronsalpeter ($NaONO_5$).

Rhomboëdrisch $a : c = 1 : 1{,}1903.$

$^{w}B = 1{,}57933$	$^{s}B = 1{,}33456$
$^{w}H = 1{,}62598$	$^{s}H = 1{,}34395$

VII. Kalisalpeter ($KONO_5$).

$^{\alpha}B = 1{,}49939$	$^{\beta}B = 1{,}49881$	$^{\gamma}B = 1{,}33277$
$^{\alpha}H = 1{,}54045$	$^{\beta}H = 1{,}53848$	$^{\gamma}H = 1{,}34359$

VIII. Citronensäure $3(C_4H_2O_4, HO) + HO$.

$^{\alpha}B = 1{,}50542$	$^{\beta}B = 1{,}49432$	$^{\gamma}B = 1{,}48964$
$^{\alpha}H = 1{,}52541$	$^{\beta}H = 1{,}51398$	$^{\gamma}H = 1{,}50978$

IX. Schwefel.

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}5264 : 0{,}4279.$

$^{\alpha}B = 2{,}22145$	$^{\beta}B = 2{,}02098$	$^{\gamma}B = 1{,}93651$
$^{\alpha}H = 2{,}32967$	$^{\beta}H = 2{,}11721$	$^{\gamma}H = 2{,}01704$

X. Quarz (SiO_2) (zur Controle bestimmt).

$^{w}B = 1{,}54106$	$^{s}B = 1{,}55012$
$^{w}H = 1{,}55806$	$^{s}H = 1{,}56758$

XI. Anatas (TiO_2).

$^{w}B = 2{,}51118$	$^{s}B = 2{,}47596$
$^{w}H = 2{,}64967$	$^{s}H = 2{,}58062$

XII. Apatit $\left(Ca\left\{\begin{matrix}Cl\\Fe\end{matrix}\right. + 3(3CaOPO_5)\right)$. Fundort Jumilla.

$^{w}B = 1{,}63463$	$^{s}B = 1{,}63953$
$^{w}H = 1{,}65934$	$^{s}H = 1{,}65260$

XIII. Beryll (Be_2O_3, $3SiO_2 + Al_2O_3$, $3SiO_2$).

Fundort Elba:	$^rB = 1{,}57028$	$^vB = 1{,}56540$
	$^rH = 1{,}58884$	$^vH = 1{,}58261$
Fundort Grao Magor	$^rB = 1{,}57762$	$^vB = 1{,}57148$
in Brasilien	$^rH = 1{,}60321$	$^vH = 1{,}59542$
Fundort Nertschinsk	$^rB = 1{,}56630$	$^vB = 1{,}56165$
	$^rH = 1{,}58818$	$^vH = 1{,}58393$

XIV. Weifsblei ($PbO\,CO_2$).

$^\alpha B = 2{,}06131$	$^\beta B = 2{,}05954$	$^\gamma B = 1{,}79148$
$^\alpha H = 2{,}15614$	$^\beta H = 2{,}15487$	$^\gamma H = 1{,}86329$

XV. Ameisensaurer Baryt (BaO, FoO_3).

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}8638 : 0{,}7650.$

$^\alpha B = 1{,}63098$	$^\beta B = 1{,}59181$	$^\gamma B = 1{,}56788$
$^\alpha H = 1{,}66047$	$^\beta H = 1{,}62176$	$^\gamma H = 1{,}59643$

XVI. Ameisensaurer Kalk (CaO, FoO_3).

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}7599 : 0{,}4671.$

$^\alpha B = 1{,}57314$	$^\beta B = 1{,}50997$	$^\gamma B = 1{,}50669$
$^\alpha H = 1{,}59851$	$^\beta H = 1{,}52971$	$^\gamma H = 4{,}52577$

XVII. Ameisensaurer Strontian (SrO, $FoO_3 + 2HO$).

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}6065 : 0{,}5945.$

$^\alpha B = 1{,}53421$	$^\beta B = 1{,}51743$	$^\gamma B = 1{,}48057$
$^\alpha H = 1{,}55624$	$^\beta H = 1{,}53769$	$^\gamma H = 1{,}49899$

XVIII. Aepfelsaurer Kalk (CaO, $2\overline{M} + 9HO$).

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}9477 : 0{,}8922.$

$^\alpha B = 1{,}54037$	$^\beta B = 1{,}50293$	$^\gamma B = 1{,}48873$
$^\alpha H = 1{,}56500$	$^\beta H = 1{,}52564$	$^\gamma H = 1{,}51192$

XIX. Kalium-Eisen-Cyanid ($3KCy + Fe_2Cy_3$).

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}7725 : 0{,}6220.$

$^\alpha B = 1{,}57586$	$^\beta B = 1{,}56151$	$^\gamma B = 1{,}55913$
$^\alpha D = 1{,}58306$	$^\beta D = 1{,}56888$	$^\gamma D = 1{,}56596$

XX. Asparagin (NO, $C_8H_7N_2O_5 + 2HO$).

Prismatisch $a : b : c = 1 : 0{,}8327 : 0{,}4737.$

$^\alpha B = 1{,}61392$	$^\beta B = 1{,}57517$	$^\gamma B = 1{,}54380$
$^\alpha H = 1{,}64221$	$^\beta H = 1{,}60194$	$^\gamma H = 1{,}56538$

Wien, den 20. Februar 1861.

V. *Die Empfindlichkeit des Augenpaars für Doppelbilder; von Dr. Fr. Burckhardt.*

Als Wheatstone die Einrichtung des nunmehr allbekannten, in theoretischer, wie praktischer Hinsicht gleich interessanten Instrumentes, des *Stereoskops*, zuerst bekannt machte, benutzte er einige fundamentale Beobachtungen, um die Lehre von den identischen Netzhautstellen anzugreifen. Seine Einwendungen sind von den verschiedensten Seiten widerlegt worden. Aehnliche Einwürfe wurden von Rogers in seinen *Observations ou binocular vision* in Silliman's Journ. (2) XXI 80—95, 173—189 u. 439 gemacht. Dr. P. L. Panum, hat in seiner vortrefflichen Abhandlung: »*Physiologische Untersuchungen über das Sehen mit zwei Augen*, Kiel 1858«, ein besonderes Kapitel den Bedingungen und Ursachen des Einfachsehens von Contouren, welche nicht correspondirende Netzhautpunkte beider Augen treffen, gewidmet. Er geht dabei von einer einfachen Beobachtung aus, über welche er Folgendes sagt: »Zeichnet man auf ein Blatt Papier zwei Parallellinien, die von einander etwa 3 Millimeter entfernt sind, für das linke, und in passender Entfernung zwei andere, welche etwa 2 Millimeter, von einander entfernt sind, für das rechte Auge, alle senkrecht zur Visirebene und combinirt die beiden Linienpaare mittelst des Stereoskops, oder irgend einer andern, gleiche Dienste leistenden Vorrichtung, so zeigt das Sammelbild zwei Linien, von den die rechte vorn, die linke aber schräg hinten liegt. Nach der Mittheilung verschiedener Beobachter ist dieses Bild der Tiefendimension ganz rein und ohne Nebenbilder; man sieht nach ihnen entschieden und unzweifelhaft nur zwei Linien, obgleich nur eine Linie des linken Feldes mit einer der Linien des rechten Feldes gleichzeitig auf wirklich und vollständig identische Netzhautstellen fallen kann.«

Nun liegt die Frage nahe, wie grofs kann der Unterschied der Entfernungen zwischen den Parallelen werden

ohne dafs das Augenpaar aufhört, ein einfaches Sammelbild wahrzunehmen? darauf antwortete Panum folgendermafsen: »Bei Anwendung gewöhnlicher Linsenstereoskope finde ich, dafs zwei Doppellinien, deren Abstände um 2 Millimeter von einander differiren, leicht und unfehlbar, im gemeinschaftlichen Gesichtsfelde beim binocularen Sehen mit einander verschmelzen. Beträgt der Unterschied der Abstände 2 Millimeter, so ist das Verschmelzen auch noch vollkommen möglich; bei einer Differenz von 3 Millimeter sehe ich aber schon immer Doppelbilder. Professor Karsten gelang ein vollständiges Verschmelzen noch bei dieser Differenz der Abstände; bei einem Unterschiede von 4 Millimeter aber traten die Doppelbilder entschieden auf.«

»Berechnet man hiernach die entsprechenden Gröfsenverhältnisse im Netzhautbilde, den Abstand der vereinigt gedachten Knotenpunkte des Auges von der Retina gleich 12 Millimeter gesetzt, so beträgt diese für eine Differenz von 2 Millimeter im Objecte 0,052 Millimeter im Netzhautbilde, für eine Differenz von 3 Millimeter im Objecte 0,078 Millimeter im Netzhautbilde und für eine Differenz von 4 Millimeter im Objecte 0,104 Millimeter im Netzhautbilde. (Der Abstand des Objects von den vereinigt gedachten Knotenpunkten des jederseitigen Auges betrug 460 Millimeter.) Da nun die Breite der Zapfen der Netzhaut zwischen 0,0045 und 0,0067 Millimeter schwankt, die der Stäbchen aber 0,0018 Millimeter beträgt, so scheint der Grenzwerth der Breite von 15—20 Zapfen einigermafsen zu entsprechen, und für verschiedene Individuen scheint der Unterschied der Gröfse, bei welcher die Doppelbilder das Verschmelzen zum einfachen Bilde ablösen, 0,026 Millimeter im Netzhautbilde nicht zu übersteigen.« — »Für horizontale Linien scheinen die Grenzwerthe etwas geringere Gröfse zu haben.« »*Beim Sehen mit zwei Augen vermittelt also eine Netzhautpartie* (von dem Durchmesser von reichlich 15 Zapfenbreiten) *mit einem entsprechenden Netzhautpunkte des andern Auges noch eine einseitliche Empfindung*, während jedes Auge für sich schwer die Distanz senkrechter

paralleler Linien von weniger als eine Zapfenbreite im Netzhautbilde gesondert zu erkennen vermag.« — »Es *kann* also eine einfache Ortsempfindung nicht nur durch je zwei *Punkte* beider Netzhäute, die man identische oder korrespondirende zu nennen pflegt, vermittelt werden, sondern ein jeder empfindende Punkt der einen Retina kann mit einer gewissen Anzahl zusammenliegender Punkte der andern Retina eine einfache Ortsempfindung geben. Wenn man also diejenigen Netzhautpunkte beider Augen korrespondirende nennen will, so mufs man sagen, dafs jeder Netzhautpunkt mehrere korrespondirende Punkte oder einen *korrespondirenden Empfindungskreis* im andern Auge habe.

Panum betont in einer neuen Arbeit[1]), dafs die einfache Ortsempfindung in diesen Netzhautpartien vermittelt werden kann, nicht mufs, wie er es selbst durch zahlreiche Versuche nachgewiesen habe, und weist damit die Bedenken und Einwendungen ab, welche ihm von Seiten Hasner's[2]) und Volkmann's[3]) gemacht wurden, welche aber dadurch noch nicht beseitigt sind.

Es giebt allerdings Fälle, in welchen man einfach sieht, obwohl differente Netzhautstellen getroffen werden, und eben so ist sicher, dafs die Differenz ein nach den Individuen veschiedenes, immerhin aber nicht sehr bedeutendes Maafs nicht überschreiten darf, ohne die Wahrnehmung von Doppelbildern zu vermitteln.

Panum will nun das Vermögen des Sehapparates, trotz der Affection differenter Stellen einfache Bilder wahrzunehmen, der Physiologie *erobern*, d. h. er will das Vermögen als Nerventhätigkeit ansehen und nicht als das Resultat der Erziehung des Sehapparates, als *Angewöhnung*. Dieser Theorie möchte ich mich auch widersetzen, wozu mich mein für Doppelbilder sehr empfindliches Auge berechtigt. Ich will deshalb zuerst den Grad der Empfindlichkeit meiner Augen für Doppelbilder bestimmen.

1) Archiv f. Anat. und Phys. 1861. 1. 63—111.
2) Abh. der Böhm. Gesellschaft (V) 10, 25—34.
3) Graefe Archiv V. 2. 1—100.

Wenn beide Augen einen kleinen scharfen Punkt, oder eine scharfe, aber dünne Linie, z. B. einen feinen schwarzen Faden, welcher senkrecht auf der Visirebene steht, fixiren, und man bewegt vor oder hinter dem fixirten Punkt eine feine Nadel hin und her, so erscheint sie im Doppelbilde und zwar ist das Doppelbild um so divergenter, je weiter sich die Nadel vom fixirten Punkt, beziehungsweise vom Horopter entfernt, und um so weniger divergent, je näher sich die Nadel dem Horopter befindet, wie dieſs allgemein bekannt ist. Bewegt man die Nadel so, daſs sie, immerhin senkrecht auf der Visirebene, auf der Axe des einen Auges bleibt, so fällt auch der eine Theil des Doppelbildes mit dem fixirten Faden zusammen, der andere aber fällt daneben. Nun kann man die Nadel dem fixirten Faden so nähern, daſs man eben noch, oder eben nicht mehr ein Doppelbild wahrzunehmen im Stande ist und aus der Entfernung des Auges und der Nadel vom fixirten Faden den Winkel, unter welchem das Doppelbild erscheint, und daraus die Entfernung der beiden Retinapunkte berechnen, welche noch die Empfindung eines Doppelbildes hervorrufen können.

Es ist hiebei klar, daſs man die Nadel eben so gut an einer andern Stelle beobachten könnte, als gerade auf der Augenaxe, und die Beobachtung müſste dasselbe ergeben. Immerhin aber sind, wie schon die anatomische Anordnung der Netzhauttheile erwarten läſst, und wie zahlreiche Beobachtungen ergeben, die Doppelbilder genau am Pole des Auges am deutlichsten wahrzunehmen, und da es sich gerade darum handelt, mit möglichster Genauigkeit den Grad der Empfindlichkeit für Doppelbilder zu bestimmen, so muſs ich auch solche Doppelbilder wählen, welche auf möglichst empfindlichen Stellen der beiden Netzhäute hervorgebracht werden.

Die beiden Augen *A* und *B* richten sich bei aufrechter Haltung des Kopfes auf einen scharfen Strich, der in *C* die Visirebene, senkrecht durchschneidet, wobei angenommen wird, *C* sei von *A* und *B* gleich weit entfernt. Auf der Axe *BC*, deren Länge 300 Millimeter beträgt, befindet sich

die Nadel 1 Millimeter von *C* entfernt, dem Auge näher in *D*. Bei dieser Stellung der zu beobachtenden Gegenstände war es mir noch möglich ein Doppelbild wahrzunehmen. Das eine der beiden Bilder deckt den Strich. — Die Entfernung der beiden Augenmittelpunkte für mein Augenpaar beträgt, wie ich in den Verhandl. der Naturf. Gesellsch. in Basel. I. 1. 142, nachgewiesen habe, 64,55 Millimeter. Aus diesen Gröfsen läfst sich nun berechnen, dafs die beiden Punkte, welche noch die Wahrnehmung eines Doppelbildes gestatten und von denen natürlich jede einem Auge angehört, um einen Winkel von einander abstehen, der nicht gröfser als $2\frac{1}{2}$ Minuten ist.

Setzt man nun mit Panum den Abstand der vereinigt gedachten Knotenpunkte des Auges von der Retina gleich 12 Millimeter, so ergiebt sich als Entfernung der beiden Punkte 0,00873 Millimeter.

Die so geringe Entfernung ist aber, meiner Ansicht nach, noch kein Grenzwerth. Vielleicht vermöchte das Auge seine Empfindlichkeit noch einigermafsen zu üben. Die beobachteten Gegenstände selbst sind nicht so dünn, dafs nicht sie selbst auf der Retina eine bestimmte Breite einnähmen.

Die feine Nadel, deren ich mich bediente, mifst gegen die Spitze hin wohl 0,1 Millimeter, der feine Strich wohl 0,067 Millimeter im Durchmesser Breite; dieselben nehmen daher selbst schon Sehwinkel von 45 Sekunden und von 1 Minute ein oder auf der Retina eine Breite von 0,00262 und 0,00349 Millimeter; als Zwischenraum zwischen den beiden Doppelbildern erhielte man sonach:

$$0{,}00873 - \left(\frac{0{,}00262 + 0{,}00349}{2}\right) = 0{,}00567 \text{ Millimeter.}$$

Es ist also mein Augenpaar im Stande, dann noch ein Doppelbild wahrzunehmen, wenn der Winkelabstand der beiden Retinapunkte etwa 1 Minute, der absoluten Gröfse nach 0,00567 Millimeter beträgt. Wer sich im Sehen von Doppelbildern üben will, der wird es ganz gewifs noch weiter bringen; denn ich selbst habe, wie gesagt, bei der angegebenen Entfernung noch nicht die Empfindung, die

Grenze erreicht zu haben. Aber gesetzt auch, die Grenze wäre erreicht, so hätte der Empfindungskreis des einen Auges, welcher einem Punkt des andern Auges entspricht, einen nur sehr kleinen Durchmesser, bei welchem jedenfalls von 15 Zapfen keine Rede ist.

Wenn ich nun mit Hülfe des Stereoskopes zwei Bilder, z. B. parallele Linien, welche einen etwas verschiedenen Abstand haben und zwar einen so grofsen, dafs die Sehwinkeldifferenz nur 1 Minute beträgt, betrachte, so sehe ich die Linien immer combinirt. Daraus folgt nun mit Bestimmtheit, dafs der Punkt *a* des einen Auges mit dem Punkt *b* des andern, bald die Empfindung des Doppelbildes, bald die eines einfachen einleiten *kann*. Man kann die beiden Augen in solche Verhältnisse bringen, dafs die Empfindlichkeit für Doppelbilder eine sehr hohe ist, dafs das Augen*paar* eine Schärfe in der Wahrnehmung der Doppelbilder besitzt, ähnlich oder gleich der, welche einem Auge allein im Unterscheiden zweier naher Punkte zukommt; oder auch in solche Verhältnisse, bei welchen sehr differente Punkte einfach empfinden. Sind nun beide einander entgegengesetzte Wahrnehmungen einfache Nerventhätigkeit? Oder tritt nicht bei der Wahrnehmung der Einzelbilder trotz der Affection differenter Stellen ein neues nicht in dem Sehapparate liegendes Moment hinzu? Werden diese verschiedenen Empfindungsweisen einfacher und ungezwungener erklärt durch die Annahme, dafs beide Möglichkeiten im Sehapparate selbst sich befinden, oder dadurch, dafs man sich nach einem aufserhalb desselben liegenden Erklärungsgrunde umsieht? — Die Verschmelzung der Eindrücke differenter Netzhautstellen beruht auf einer *geistigen Thätigkeit*.

Die Versuche, welche ich zur Bestätigung dieser Thatsache angestellt habe, sind von der einfachsten Art und von Jedem leicht zu wiederholen. Zwar ziehe ich im Allgemeinen vor, binoculare Versuche ohne irgend welche andere Vorrichtung zu machen; indessen, da sie sich an die Panum's anschliefsen und diese mit einer stereoskopischen Vorrichtung gemacht sind, so bediente auch ich mich

des gewöhnlichen Linsenstereoskopes. (Ich kann hiebei nicht umhin, den Wunsch auszusprechen, dafs, bei der Publikation stereoskopischer Zeichnungen, die beiden Figuren möchten in etwas geringerem Abstand gezeichnet werden, als die Entfernung der beiden Augen beträgt, indem dadurch die Beobachtung mit dem Stereoskop nicht wesentlich erschwert, die Beobachtung ohne Stereoskop aber wesentlich erleichtert wird.) — Ich theile einige der angestellten Versuche mit:

1. Ich zeichne zwei parallele Linien, die für das linke Auge einen Abstand von 3, für das rechte einen Abstand von 4 Millimeter haben. Bei der Combination sehe ich entweder:

a) beide Bilder zusammenfallen, natürlich nicht in derselben Entfernung vom Auge oder bei aufmerksamer Beobachtung:

b) erscheinen 3 Linien, dieses jedoch selten wenn beide Linien schwarz und gleich stark gezeichnet sind.

2. Eine der 4 Linien wird nun roth gezeichnet. Da treten immer oder beinahe immer 3 Linien auf, und zwar eine rothe und schwarze in unmittelbarer Nähe und in gröfserer Entfernung davon eine schwarze.

3. Ich zeichne für das linke Auge einen Kreis, dessen Radius 12 Millimeter mifst, einen zweiten für das rechte Auge mit einem Radius von 13 Millimeter, beide schwarz. — Fixire ich nun den Mittelpunkt, so combiniren sich beide Kreise, fixire ich einen Punkt, wo der horizontale Durchmesser den Kreis durchschneidet, so erscheint mir der Theil des Kreises, welcher diametral entgegengesetzt ist, doppelt, also selbst auf einem seitlichen Theil des Gesichtsfeldes.

4. Ist aber der gröfsere Kreis roth, und ich fixire den Mittelpunkt, so sehe ich einen von rothem Rand umsäumten schwarzen Kreis. Und noch deutlicher doppelt erscheint ein Theil des combinirten Bildes, wenn ich den Endpunkt des horizontalen Diameters fixire.

5. Ziehe ich einen Kreisbogen, dessen Radius 64 Millimeter, einen andern, dessen Radius 55 Millimeter und deren Sehnen 43 Millimeter lang sind, so werden sie, wenn

beide schwarz sind, vollkommen combinirt, nicht mehr, wenn der eine davon roth gezeichnet ist. — Erhält jeder der beiden Bogen seine Sehne, so sehe ich bald die Sehne, bald den Bogen, je nach dem fixirten Punkt.

6. Zwei gerade Linien, von welchen die eine für das rechte, die andere für das linke Auge gezeichnet ist, weichen von der Senkrechten zur Visirebene jede um $3\frac{1}{2}^{o}$, die eine rechts, die andere links ab. Sind beide schwarz, so lassen sie sich zur Noth combiniren, ist eine davon roth, so lassen sie sich nicht mehr combiniren.

7. Wenn ich die Projectionen einer stark abgestumpften Pyramide so zeichne, dafs den schwarzen Projectionslinien der einen, rothe in den andern und umgekehrt entsprechen, so erscheint die Grundfläche mit doppelten Seiten (senkrecht zur Visirebene) wenn die Abstumpfungsfläche einfach gesehen wird, und letztere doppelt, wenn die Grundfläche einfach gesehen wird.

8. Hieran reiht sich eine anders gedeutete und zur Erklärung den Glanzerscheinungen von Dove[1]) mitgetheilte Beobachtung. Statt nämlich in der oben angegebenen Weise die Linien verschiedenfarbig zu sehen, kann man sich mit Erfolg auch farbiger Gläser bedienen. Bevor das Stereoskop Salonspielzeug war und die Photographien, welche allerdings aufserordentliche Illusion hervorzubringen vermögen, verbreitet waren, bediente man sich fast ausschliefslich weifser Zeichnungen auf schwarzem Grunde. Betrachtet man das rechte Bild einer solchen durch ein blaues, das linke durch ein rothes Glas, so wird nicht ein mit violetten Linien begrenztes Sammelbild gesehen, sondern die rothen und blauen Linien liegen nebeneinander, auch bei solchen Figuren, bei welchen ohne Anwendung farbiger Gläser nur ein Relief mit einfacher Linie erscheint. Wer nie geglaubt hat, dafs er eigentlich zwei verschiedene Bilder combinire, der wird sich der Verschiedenheit auf diesem Wege bewufst. Wird aber nun eine einfache weifse Linie auf schwarzem Grunde in dieser Weise betrachtet, so erscheint sie nicht

1) Pogg. Ann. B. 33, S. 169 ff.

etwa als aus zwei nebeneinander liegenden Linien zusammengesetzt, sondern man sieht die Linie, wenn die Farben sehr verschieden sind, bald in der einen, bald in der andern, indem eine Farbe die andere in der Richtung der Linie verdrängt.

Aus allen beschriebenen Versuchen geht nun unzweideutig hervor, dafs verschiedene Färbung der Linien, wesentlich dazu beiträgt, das wirkliche Vorhandenseyn der Doppelbilder deutlich zu machen, in zahlreichen Fällen, wo gleichfarbige Linien zu einem einfachen Bilde verschmelzen können. Sollten diese Versuche mit Panum's Annahme vereinigt werden, so müfste ferner angenommen werden, dafs die Empfindungskreise für blos räumlich verschiedene, der Farbe nach aber gleiche Eindrücke gröfser seyen, als für Eindrücke, welche sowohl räumlich als qualitativ verschieden sind.

Allein nicht in Uebereinstimmung damit zu bringen ist die Thatsache, die weder mir allein, noch mir zuerst aufgefallen ist, die mir aber bei allen und jeden binocularen Versuchen folgt, dafs es ganz in meiner Willkühr steht, lineare Figuren unter dem Stereoskop zu combiniren, oder als Doppelbilder zu sehen. Selbst bei vortrefflichen Photographien, bei welchen die meisten Beobachter kaum Doppelbilder wahrnehmen, sehe ich oft beim Fixiren entfernter Gegenstände die nähern doppelt und ebenso umgekehrt. Dazu habe ich aber meinem Sehapparat keine Gewalt angethan, sondern ich habe ihn in einer Richtung, welche der des täglichen Lebens genau entgegengesetzt ist, geübt. Durch diese Uebung habe ich zwar nicht das Körpersehen verlernt, da es noch mit vielen andern Verhältnissen zusammenhängt, allein sie befähigt mich, mich von einer Gewohnheit loszusagen, die begreiflicher Weise den meisten Menschen so sehr eingewurzelt ist, dafs Panum sie selbst für angeboren hält. Was ich mir aber durch Uebung und sorgfältige Beobachtung *ab*gewöhnen kann, das darf ich auch als durch *An*gewöhnung erworben betrachten. Einer angebornen Nervenfunction kann ich mich nicht entäufsern.

Umgekehrt aber ist es namentlich für scharfsichtige Augen anfangs nicht möglich oder schwer, im Stereoskop lineale Figuren zu combiniren und die dritte Dimension wahrzunehmen; es gelingt erst nach einigen Versuchen. Auch bleibt dann nicht selten eine eigenthümliche Anstrengung beim Stereoskopiren übrig. Die Wahrnehmung der Differenz, nicht correspondirender Netzhauteindrücke, ist die ursprüngliche, die Combination derselben aber die secundäre Erscheinung.

Wenn man nun dem Ausdruck, dafs ein Empfindungskreis des einen Auges mit einem Punkt des andern eine einfache Empfindung vermitteln könne, eine andere Bedeutung geben soll, als die, dafs ein in gewöhnlicher und natürlicher Weise erzogenes Auge beim Stereoskopiren die Doppelbilder erst wahrnehme, wenn sie eine gewisse Divergenz erreicht haben, so stimmt er nicht mit zahlreichen Erfahrungen. Hat er aber nur diese Bedeutung, so ist die Wahrnehmung der Tiefendimension als auf einem physischen Acte beruhend, für die Physiologie nicht erobert. Wie nun die Wahrnehmung der dritten Dimension entsteht, kann ich wohl übergehen, da es von Volkmann besser gesagt worden ist, als ich es zu sagen vermöchte.

Im Zusammenhang mit dem Gesagten steht folgender Versuch:

9. Ich zeichne die Projectionen einer regelmäfsigen sechsseitigen Pyramide für beide Augen und ziehe in beiden Projectionen die Durchmesser des Sechsecks, alle Linien gleich stark, so dafs keine von der andern ausgezeichnet ist. Combinire ich diese beiden Bilder, so kann ich zweierlei Körperbilder erhalten, je nachdem ich die Augenaxen sich etwas weiter oder näher kreuzen lasse. Werden nämlich die Durchmesser der linken Figur mit den Seitenkanten der rechten vereinigt, und die Seitenkanten der linken mit dem Durchmesser der rechten, so erscheint nicht mehr die einfache Pyramide, welche man deshalb erwarten sollte, weil man deren Projectionen gezeichnet hat, sondern man sieht eine Doppelpyramide, d. h. eine hohle und eine

erhöhte über demselben Sechseck, eine Pyramide, deren Axe schief, nicht rechtwinklich die Bildebene durchschneidet, und der Versuch gelingt für etwas geübte Augen sehr leicht, wenn man die Spitze der Pyramide nicht zu sehr vom Mittelpunkte des Sechsecks entfernt.

Für ganz ungeübte Augen aber gelingt er beinahe unfehlbar, wenn man irgend zwei Liniengruppen, also z. B. die Durchmesser der linken und die Kanten der anderen Figur, durch irgend etwas auszeichnet, indem man sie in anderer Farbe, oder punktirt, oder in anderer, nicht einmal sehr verschiedener Stärke zeichnet. Die geringfügigsten Unterschiede in den geometrisch absolut gleichen Projectionen können sonach bald zur Wahrnehmung des einen, bald zur Wahrnehmung des andern Reliefs Anlafs geben. Liegen der Mittelpunkt des Sechseckes und die Spitze der Pyramide weit auseinander, so kann die einfache gerade Pyramide gar nicht mehr wahrgenommen werden, sondern es erscheint die schiefe Doppelpyramide.

Basel im März 1861.

VI. *Bemerkung über die Bestimmung des Werthes der Scalentheile in magnetischen Observatorien; von Dr. Lamont.*

In magnetischen Observatorien stellt man sich zunächst die Aufgabe, die täglichen Variationen des Erdmagnetismus mit der für die Theorie erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen, was eine richtige Kenntnifs des Werthes der Scalatheile voraussetzt. Es ist meine Absicht in diesem Aufsatze verschiedene hierauf bezügliche Bestimmungsmethoden anzugeben, die meines Wissens bisher nicht benutzt worden sind, und die in der Praxis von wesentlichem Vortheile seyn dürften.

Die regelmäfsigen Variationen gehen in unseren Gegenden nicht über 16 Minuten in der Declination, 22 Zehntausendstel in der Horizontal-Intensität und 4 Minuten in der Inclination hinaus. Wer einerseits Gelegenheit gehabt hat, die verschiedenen Umstände, welche den Stand einer Nadel unsicher machen, durch eigene Versuche kennen zu lernen, andererseits die Untersuchungen näher betrachtet, denen die Beobachtungen zur Grundlage dienen sollen, wird kaum hoffen oder es nöthig finden, die eben erwähnten Gröfsen genauer als auf den tausendsten Theil zu bestimmen, und selbst diese Gränze kann bei der Inclination füglich auf die Hälfte herabgesetzt werden.

Demnach hätte man den Werth eines Theilstriches bei der Declination und Intensität auf $\frac{1}{10000}$, bei der Inclination auf $\frac{1}{5000}$ genau zu bestimmen, und es wäre anzugeben in wiefern und durch welche Mittel dieser Forderung genügt werden könne, Um Weitläufigkeit zu vermeiden, will ich das Vorzutragende auf ein specielles System von magnetischen Instrumente beziehen und zwar auf das System, welches zuerst im hiesigen Observatorium gebraucht worden ist, und später auch anderwärts Nachahmung gefunden hat.

Die horizontale Projection der Aufstellung zeigt Fig. 18 Taf. VI. *A* ist eine messingene Säule, woran die Fernröhre und Scalen befestigt sind. *D* ist das Declinations-Instrument, *H* das Horizontal-Intensitäts-Instrument, *J* das Inclinations-Instrument: sämmtliche Instrumente sind mit genau gleichen an einfachen Coconfäden aufgehängten Nadeln von etwas weniger als 3 Zoll Länge versehen, und zwar wird die Intensitäts-Nadel durch einen Deflector *ab* um ungefähr 55°, die Inclinations-Nadel durch zwei verticale Eisenstäbe *c* und *d* ungefähr um 30° vom Meridian abgelenkt gehalten; *AD* ist die Richtung des magnetischen Meridians.

Zunächst hängen die Werthe der Theilstriche von der Entfernung zwischen der Scala und dem Magnetspiegel ab, und wenn die Entfernung (wie bei den Instrumenten des Münchener Observatoriums) zu 9 Fufs angenommen wird,

so beträgt $\frac{1}{1000}$ hiervon 1,3 Linien, eine Gröfse, welche ohne Schwierigkeit bestimmt werden kann. Für die Declination ergiebt sich der Werth eines Theilstriches aus der Entfernung allein; bei der Intensität dagegen mufs man zugleich den Ablenkungswinkel und zwar bis auf 1',6 genau ermitteln, wozu verschiedene Methoden angewendet werden können. Eine Bestimmung geben die Entfernungen *AD*, *AH*, *DH* unter der Voraussetzung, dafs der Unterschied der Collimation für die beiden Nadeln bekannt sey, und zwar müfsten diese Entfernungen auf $\frac{1}{2}$ Linie genau gemessen werden. Den Unterschied der Collimation erhält man sehr genau dadurch, dafs man das Intensitäts-Instrument an die Stelle des Declinations-Instruments bringt und die Scala abliest.

Ein weiteres Mittel den Ablenkungswinkel zu bestimmen besteht darin, einen Hülfsmagnet zuerst in *ns* dann in *n's'* (in gleichen Entfernungen von *D* und *H*) hinzulegen und die Gröfsen zu beobachten, um welche die Declinations-Nadel und die Intensitäts-Nadel durch den Hülfsmagnet abgelenkt werden. Bekanntlich ist der Quotient jener Gröfsen der Cosinus des Winkels, welchen die Intensitäts-Nadel mit dem Meridian macht. Beträgt die Ablenkung der Intensitäts-Nadel 70 Minuten, so mufs diese Gröfse auf 0',05, und die Ablenkung der Declination auf 0',03 genau bestimmt werden, was wohl nur durch mehrfach wiederholte Versuche zu erreichen ist.

Weit leichter gelangt man zum Ziele, wenn man das Intensitäts-Instrument auf den magnetischen Theodoliten aufsetzt und die vom Deflector hervorgebrachte Ablenkung direct mifst. Hierzu ist blofs nöthig auf die Mitte der Theodoliten-Alhidade einen kleinen hölzernen Klotz aufzuschrauben, und daran das Theodoliten-Fernrohr in solcher Weise zu befestigen, dafs es dem Spiegel des Intensitäts-Instruments gegenüber zu stehen kommt [1]).

1) Diese Methode hat zugleich den grofsen Vortheil, dafs man dabei die Torsion des Suspensationsfadens bestimmen und aufheben kann. Die Torsion äufsert sich dadurch, dafs die Ablenkungen östlich und westlich verschieden ausfallen (Handbuch des Erdmagnetismus S. 115).

Auch dadurch kann der Ablenkungswinkel bestimmt werden, dafs man die Messing-Säule A, an welcher die Fernröhre festgeschraubt sind, abnimmt und mit einem Theodoliten oder Sextanten den Winkel mifst, welchen die Fernröhre miteinander machen. Der Collimations-Unterschied der Declinations- und Intensitäts-Nadel mufs hinzugefügt werden.

Bei dem Inclinations-Instrument ist zunächst der Werth des Inductions-Coëfficienten a zu bestimmen, was durch zwei Ablenkungen geschieht[1]). Es hat keine Schwierigkeit die Ablenkungen so einzurichten, dafs die kleinere davon über 40 Minuten betrage, und es reicht demnach hin, wenn diese Gröfse auf Zehntelminuten genau ist.

Weiter ist es nöthig, den Ablenkungswinkel zu bestimmen, und in dieser Hinsicht gilt dasselbe, was oben rücksichtlich der analogen Gröfse bei der Intensität gesagt worden ist.

Bei den bisher angegebenen Regeln wird vorausgesetzt, dafs die magnetischen Instrumente in einem freien Locale aufgestellt seyen. Nicht selten kommt es aber vor, dafs die Umstände eine solche Aufstellung nicht gestatten, oder dafs man wenigstens nicht sicher ist, ob ein Local-Einfluſs vorhanden sey[2]). Es soll nun angegeben werden, wie in einem solchen Falle der Werth der Theilstriche richtig bestimmt werden kann.

Was die Declination betrifft, so giebt es ein sehr einfaches Mittel das Gesammt-Resultat aller störenden Einflüsse

1) Die Methode findet man entwickelt in meinem Handbuche des Erdmagnetismus S. 216 und 264, dann in diesen Annalen Bd. CIX, S. 79, wo anstatt a die Bezeichnung $4V\lambda''$ gebraucht wird.

2) Die magnetischen Instrumente, womit an der hiesigen Sternwarte die täglichen Variationen beobachtet werden, sind im Jahre 1846 südwestlich neben dem Gebäude aufgestellt worden; später wurde ein Theil des Gebäudes mit Eisen gedeckt, was eine Untersuchung des Local-Einflusses nothwendig machte. Diefs gab Veranlassung die hier angegebenen Methoden zu entwickeln und practisch anzuwenden. Die Mittheitheilung derselben dürfte kaum überflüssig erscheinen, da auch anderwärts Anstalten bestehen, wo ein Local-Einfluſs zu vermuthen ist.

zu messen. Man braucht nur einen sehr schwachen Deflector[1]), der eine Ablenkung von 30 bis 40 Minuten hervorbringt, zuerst auf das Declinations-Instrument im magnetischen Observatorium, dann auf den magnetischen Theodoliten im Freien aufzulegen und die Gröfse der Ablenkungen h (in Theilstrichen des Declinations-Instruments), h' in Minuten zu messen, so hat man den Werth eines Theilstriches

$$= \frac{h'}{h}.$$

Da beide Messungen mit sehr grofser Präcision ausgeführt werden können, so läfst die Methode nichts zu wünschen übrig, und das Resultat umfafst nicht blofs alle Local-Einflüsse, sondern auch die Torsion des Aufhängungsfadens, die Abweichung der Plangläser und des Spiegels von den durch die Theorie geforderten Bedingungen, und die Anziehung des Gehäuses, wenn dasselbe nicht vollkommen eisenfrei wäre.

Einen eben so günstigen Erfolg erlangt man bei dem Intensitäts-Instrument auf folgendem Wege. Man denke sich die Wirkung des zum Intensitäts-Instrumente gehörigen Deflectors und sämmtlicher Local-Einflüsse zu einer einzigen Resultante P vereinigt, welche mit dem magnetischen Meridian den Winkel ψ macht, und es sey die Horizontal-Intensität $= X$, der Ablenkungswinkel $= \varphi$, so hat man für die Lage des Gleichgewichtes

1) Das Wort »Deflector« ist meines Wissens zuerst von Sabine gebraucht worden, um einen Magnet zu bezeichnen, der in eine bestimmte Lage gebracht wird, um eine freie Nadel abzulenken. Ich habe dem Worte einen anderen Sinn beigelegt (siehe Magnetische Untersuchungen im südwestlichen Europa, S. 41), und verstehe darunter eine hölzerne Schiene, woran zwei Magnete befestigt sind und die, wenn eine Ablenkung hervorgebracht werden soll, so aufgelegt wird, dafs die Magnete symmetrisch beiderseits von der freien Nadel zu stehen kommen. Es giebt Deflectoren, die senkrecht auf der Richtung der freien Nadel, und wieder andere, die parallel mit jener Richtung aufgelegt werden; bei ersteren sind die Magnete parallel mit der Schiene, bei letzteren senkrecht darauf. Was die Länge betrifft, so beträgt sie bei starken Deflectoren 18 bis 22 Zoll, bei schwachen Deflectoren 3 bis 5 Fufs.

$$X \sin \varphi = P \sin (\psi - \varphi) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Senkrecht auf der Richtung der Nadel und in einer bestimmten Entfernung davon lege man nun einen Hülfs-Magnet $n's'$ hin [1]), welcher eine Ablenkung h hervorbringt, so geht diese Gleichung in folgende über

$$X \sin (\varphi + h) = P \sin (\psi - \varphi - h) + \mu \quad . \quad . \quad (2),$$

wo μ das Drehungsmoment des Hülfsmagnets $n's'$ bezeichnet. Wenn derselbe Hülfsmagnet in gleicher Entfernung von der Declinations-Nadel in ns hingelegt, eine Ablenkung h' hervorbringt, so hat man

$$\mu = X \sin h' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und da h' und h sehr kleine Winkel sind, so geben die Gleichungen (1), (2), (3)

$$\frac{X \cos \varphi + P \cos (\psi - \varphi)}{X} = \frac{h'}{h} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Nehmen wir an, dafs einer Aenderung δX der Horizontal-Intensität, eine Aenderung $\delta \varphi$ der Ablenkung entspreche, so hat man aus (1) analog mit (2)

$$(X + \delta X) \sin (\varphi + \delta \varphi) = P \sin (\psi - \varphi - \delta \varphi)$$

oder wenn hiervon (1) abgezogen wird

$$\frac{\delta X}{X} = - \frac{X \cos \varphi + P \cos (\psi - \varphi)}{X \sin \varphi} \delta \varphi$$

und mit Zuziehung von (4)

$$\frac{\delta X}{X} = - \frac{h'}{h \sin \varphi} \delta \varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Es ist hiebei vorausgesetzt, dafs der magnetische Meridian unverändert bleibe. Bewegt sich der magnetische Meridian um $\delta' \varphi$ gegen Osten (so dafs $\delta' \varphi$ in demselben Sinne gezählt wird wie oben $\delta \varphi$), so geht die Gleichung (1), da $\psi - \varphi$ unverändert bleibt, in folgende über

1) Zu dem hier angegebenen Zwecke gebraucht man gewöhnlich einen Hülfsmagnet: es ist jedoch wegen der Schwierigkeit, welche die Messung der Distanz darbietet, hier wie in allen ähnlichen Fällen vortheilhafter einen schwachen Deflector anzuwenden, und zwar lassen sich sowohl bei der Intensität als auch bei der Inclination blos Deflectoren, die parallel mit der Richtung der Nadel aufgelegt werden, gebrauchen.

$$(X+dX)\sin(\varphi-\delta'\varphi)=P\sin(\psi-\varphi)$$

und zieht man hiervon die Gleichung (1) ab, so ergiebt sich

$$\frac{\delta X}{X}=\frac{\delta'\varphi}{\operatorname{tg}\varphi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Die ganze Variation der Intensität ist demnach

$$\frac{\delta X}{X}=\frac{\delta'\varphi}{\operatorname{tg}\varphi}-\frac{h'}{h\sin\varphi}\delta\varphi$$

$$=\frac{1}{\operatorname{tg}\varphi}\left(\delta'\varphi-\frac{h'}{h\cos\varphi}\delta\varphi\right) \quad \ldots \quad (7).$$

Bei der Inclination ist die Bestimmung des Inductions-Coëfficienten a ganz unabhängig von dem Local-Einflusse, dagegen mufs in der Gleichung

$$X\sin\varphi=A+BY$$

anstatt $A+BY$ die Gröfse $P(\psi-\varphi)$ substituirt werden, wenn die Resultante des permanenten und durch Y inducirten Magnetismus der Eisenstäbe, so wie sämmtlicher sonst vorhandene magnetischen Einflüsse [1]) mit P, und der Winkel, den diese Resultante mit dem magnetischen Meridian macht, mit ψ bezeichnet wird; nach dieser Substitution hat man

$$X\sin\varphi=P\sin(\psi-\varphi) \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

und die daraus abgeleitete Gleichung

$$(X+\delta X)\sin(\varphi+\delta\varphi)=A+BY+a\delta Y$$

nimmt folgende Form an:

$$(X+\delta X)\sin(\varphi+\delta\varphi)=P\sin(\psi-\varphi-\delta\varphi)+a\delta Y \quad (9).$$

Die Differenz der Gleichungen (8) und (9) giebt

1) Im obenerwähnten Aufsatze Bd. CIX dieser Annalen habe ich erwähnt, dafs durch den Magnetismus, den die Nadel in den Eisenstäben inducirt, der Werth der Theilstriche geändert wird. Neuere Versuche haben übereinstimmend mit theoretischen Grundsätzen gezeigt, dafs dieſs nur dann eintritt, wenn die Dimension der Stäbe parallel mit der Richtung der Nadel beträchtlich ist. Bei flachen Stäben von 2 bis 3 Linien Dicke kommt, wenn die schmale Seite gegen die Nadel steht, eine solche Wirkung nicht vor. Die hier betrachtete Wirkung findet sich übrigens, wenn sie vorhanden ist, in den oben erwähnten magnetischen Einflüssen inbegriffen.

$$\delta X \sin\varphi + [X\cos\varphi + P\cos(\psi-\varphi)]\delta\varphi = a\delta Y \quad (10).$$

Nun hat man, wenn die Nadel durch einen Hülfsmagnet $n''s''$, wie oben bei der Intensität bereits angegeben worden ist, abgelenkt wird und die Ablenkung $= h$ ist,

$$X\sin(\varphi+h) = P\sin(\psi-\varphi-h)+\mu \quad . \quad . \quad (11),$$

wo μ das vom Hülfsmagnet ausgeübte Drehungsmoment bedeutet. Ferner hat man, wenn die Declinations-Nadel durch denselben Hülfsmagnet in der Stellung ns um den Winkel h' abgelenkt wird

$$X\sin h' = \mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12),$$

oder da h und h' kleine Gröfsen sind durch Combination von (8), (11), (12)

$$X\cos\varphi + P\cos(\psi-\varphi) = X\frac{h'}{h}.$$

Hiernach nimmt die Gleichung (10) folgende Form an:

$$\delta X\sin\varphi + X\frac{h'}{h}\delta\varphi = a\delta Y,$$

und daraus ergiebt sich, da $Y = X\,\mathrm{tg}\,i$, und $\delta Y = \delta X\,\mathrm{tg}\,i + X\frac{\delta i}{\cos^2 i}$ ist,

$$\delta i = \frac{\cos^2 i \,.\, h'}{ah}\,\delta\varphi + \frac{\delta X}{X}\left(\frac{\sin\varphi\cos^2 i}{a} - \sin i\cos i\right) \quad (13).$$

Diefs ist blofs derjenige Theil der Inclinations-Aenderung, welcher von der Bewegung der Nadel des Inclinations-Instruments und von der Variation der Intensität abhängt: bewegt sich der magnetische Meridian in demselben Sinne wie $\delta\varphi$ um die Gröfse $\delta'\varphi$, so giebt die Gleichung (9)

$$X\sin(\varphi-\delta'\varphi) = P\sin(\psi-\varphi) + a\delta Y$$

und weiter erhält man hieraus

$$-X\cos\varphi\,\delta'\varphi = a\delta Y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

oder

$$\delta i = -\frac{\cos^2 i\cos\varphi}{a}\,\delta'\varphi.$$

Die ganze Variation der Inclination wird demnach seyn

$$\delta i = \frac{\cos^2 i \cos\varphi}{a}\left(\frac{h'}{h\cos\varphi}\,\delta\varphi - \delta'\varphi\right) + \frac{\delta X}{X}\left(\frac{\sin\varphi\cos^2 i}{a} - \sin i\cos i\right) \quad (15).$$

Auf solche Weise erhält man den Werth von δi unabhängig von Local-Einflufs, von Torsion und von der Aenderung der Directionskraft, welche eintreten würde, wenn die Eisenstäbe nicht genau in der auf der Nadel senkrechten Verticalebene sich befänden. Dabei hat es gar keine Schwierigkeit h und h' mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen, und was den Winkel φ betrifft, so reicht es hin, aus denselben, wie oben schon bezüglich auf die Intensität erwähnt worden ist, aus den Entfernungen AD, AJ, DJ abzuleiten.

Bei der Gleichung (15) läfst sich eine Transformation einführen, welche bisweilen von Nutzen seyn kann. Hätten die Eisenstäbe vollkommene Inductionsfähigkeit, so würde der Coëfficient von $\frac{\delta X}{X}$ gleich Null werden, und man hätte

$$\frac{\sin\varphi\cos^2 i}{a} - \sin i\cos i = 0.$$

oder

$$a = \frac{\sin\varphi}{\operatorname{tg} i}$$

was auch aus den Grundgleichungen (8) und (9) abgeleitet werden kann. Hiernach wird man bei unvollkommener Inductionsfähigkeit den Werth von a durch

$$p\frac{\sin\varphi}{\operatorname{tg} i}$$

darstellen können, wo p einen von der Beschaffenheit des Eisens abhängigen Bruch darstellen wird. Setzt man diesen Werth in der Gleichung (13) ein, so ergiebt sich

$$\delta i = \frac{\cos i \sin i}{p\operatorname{tg}\varphi}\left(\frac{h'}{h\cos\varphi}\,\delta\varphi - \delta'\varphi\right) + \frac{\delta X}{X}\sin i\cos i\,\frac{1-p}{p}.$$

Wenn man flache Eisenschienen von ungefähr 9 Pariser Linien Breite und 4 Linien Dicke, wie sie im Handel

vorkommen, anwendet und sie gehörig ausglüht, so habe ich gefunden, dafs $p = 0{,}7828$ wird, was einigermafsen einen Anhaltspunkt gewähren mag, da wo specielle Bestimmungen fehlen.

VII. *Analyse ohne Waage; von F. G. Schaffgotsch.*

Genauer würde die Ueberschrift lauten: »Reine Maafsanalyse ohne alle Anwendung der Waage, also auch ohne bekannten Gehalt der Maafsflüssigkeiten, doch mit Berechnung nach Gewichtsprocenten.«

Die Theilungseinheit der Mefsgefäfse ist willkürlich, braucht auch nicht bekannt zu seyn.

Die Bedingungen der Möglichkeit einer solchen Zergliederung augenfällig darzulegen, ist, wie ich, um nicht gewaltig mifsverstanden zu werden, ausdrücklich bemerke, der einzige Zweck meiner Mittheilung.

Grundbedingung ist die maafsanalytische Bestimmbarkeit *sämmtlicher* Bestandtheile. Das Verhältnifs eines Theiles zum Ganzen läfst sich ja immer finden, wenn man das Verhältnifs aller Theile zu einander weifs, ohne gerade ihre Gröfse an sich zu kennen.

Erster Fall. Gegeben ist *eine* Maafsflüssigkeit von gleichartiger Wirkung auf die Bestandtheile. Die Anzahl der von jedem vorhandenen Mischungsgewichte steht in geradem Verhältnifs zu dem verbrauchten Maafs der Flüssigkeit.

Analyse als Beispiel.

Die näheren Umstände des Verfahrens sind, obschon unwesentlich für das Ergebnifs, doch zu gröfserer Anschaulichkeit in den Anmerkungen aufgeführt. Dasselbe gilt von den beiden späteren Analysen.

Gleiche Gewichte Chlorammonium und Chlornatrium[1]) wurden zusammen in Wasser gelöst und von der Lösung zwei genau gleiche[2]) Antheile entnommen. Einer derselben wurde eingedampft, der Rückstand sehr schwach geglüht und wieder gelöst[3]), dann jeder Antheil mit ganz wenig chromsaurem Kali versetzt und mit Höllenstein[4]) gemessen.

Salmiak und Kochsalz zusammen verbrauchten 2640 Maafstheile[5]), dieses allein 1267[6]), mithin jener allein 1373 Maafstheile. Sonach sind gefunden 53,5 mal 1373 Gewichtstheile Salmiak auf 58,5 mal 1267 Gewichtstheile Kochsalz oder 50,22 Proc. von diesem und 49,78 Proc. von jenem; dagegen hätte ich von jedem 50 Proc. finden sollen.

Als dritter Bestandtheil konnte Chlorkalium zugegen seyn ohne die Zergliederung unmöglich zu machen. Dann waren drei Antheile zu entnehmen, der erste ohne Weiteres mit Silber zu messen, der zweite nach Verjagung des Salmiaks, der dritte nach derselben Behandlung, Fällung mit Platinchlorid, Abdampfung des Filtrates, Glühung des Rückstandes und Auflösung des Chlornatriums.

Eine Legirung von Schwermetallen, deren Nitrate sich mit Salzsäure in neutrale Chloride verwandeln lassen, könnte man in Salpetersäure lösen, die Chloride darstellen und scheiden, ihr Chlor durch Behandlung mit kohlensaurem Natron auf Natrium übertragen und endlich die einzelnen Chlornatriumantheile mit derselben neutralen Silberlösung und chromsaurem Kali messen.

Aus einer reinen Legirung von Silber mit Kupfer könnte

1) 1,8 Grm. von jedem in etwa 200 CC. VV.

2) Zwischen 10 und 11 CC. Es leuchtet ein, dafs beide Antheile nicht gleich, sondern nur ihrem Verhältnifs nach bekannt zu sein brauchten.

3) In etwa 10 CC. VV.

4) Ungefähr 1 Grm. auf 50 CC. VV.

5) Hier, wie durchweg, Hundertel CC.

6) Zuerst 12,75 CC. Silberlösung verbraucht, mit starker Ueberschreitung der Gränze zwischen Gelb und Roth. Gelb wiederhergestellt durch 0,1 CC. Urlösung, die Gränze erreicht mit noch 0,2 CC. Silberlösung, abermals 0,1 CC. Urlösung zugesetzt und die Gränze mit noch 0,28 Silberlösung wieder erreicht. Somit die beiden letzten Zusätze gleichwerthig.

man beide Bestandtheile metallisch darstellen, jeden für sich mit überschüssigem Eisenchlorid behandeln und die entstandenen Eisenchlorürmengen mit demselben Chamäleon messen, doch weifs ich nicht aus Erfahrung, ob sich Silber mit Eisenchlorid leicht vollständig in Chlorsilber umsetzt.

Zweiter Fall. Gegeben ist mehr als *eine* Maafsflüssigkeit. Läfst sich der eine Bestandtheil mit irgend einer, der andere mit irgend einer zweiten Flüssigkeit messen, so mufs durch unmittelbare oder mittelbare Vergleichung gefunden werden, wieviele Maafstheile der einen gleichwerthig sind mit *einem* Maafstheile der anderen. Wenn der eine Bestandtheil, z. B. durch Salzsäure abscheidbar und mefsbar, der zweite durch Chamäleon mefsbar ist, so vergleicht man letzteres mit einer beliebigen Kleesäurelösung, diese mit irgend einer Kalilauge und diese endlich mit der Salzsäure.

Auch in diesem Falle kann die Gegenwart eines dritten Bestandtheils zulässig sein.

Dritter Fall. Gegeben ist gar keine Maafsflüssigkeit. Ein Bestandtheil wird zum Maafs des andern. Die Anzahl der von jedem Bestandtheile vorhandenen Mischungsgewichte steht in umgekehrtem Verhältnifs zum verbrauchten Maafs je zweier Flüssigkeiten, welche im Verlauf der Analyse aus den Bestandtheilen ohne Aenderung ihres ursprünglichen Gewichtsverhältnisses hervorgegangen sind.

Ich untersuchte Silbermünzen und liefs die nie fehlenden kleinen Verunreinigungen durch Eisen, Blei u. s. w. unberücksichtigt, wodurch eine gewisse Ungenauigkeit entstehen mufste; denn die reine Maafsanalyse läfst uns, wie sich ganz von selbst versteht, im Stich bei irgend erheblichem Gehalt an unbekannten Stoffen.

Analysen als Beispiele.

Ein nicht abgenutztes preufsisches $\frac{1}{6}$ Thalerstück vom Jahre 1860 wurde in heifser Salpetersäure gelöst, aus 1000 Maafstheilen der stark [1]) verdünnten Lösung alles Silber mit möglichst wenig Salzsäure gefällt, das Filtrat mit mehr Salzsäure eingedampft bis säurefreies, geruchloses Kupfer-

1) Auf ungefähr 300 CC.

chlorid hinterblieb, dieses in etwas Wasser gelöst[1]) und unter mäfsiger Erwärmung und heftigem Schütteln von der Urlösung solange zulaufen gelassen, bis die ganz scharf beobachtbare Fällungsgränze mit einem Verbrauch von 3085 Maafstheilen erreicht war. Da nun das Kupferchlorid, um der Urlösung an Gehalt gleich zu stehen, zu 1000 Maafstheilen hätte gelöst sein müssen, so entsprechen *einem* Theile auf Seite des Kupfers 3,085 Theile auf Seite des Silbers und wir finden 108 Gewichtstheile Silber auf 31,7 mal 3,085 Gewichtstheile Kupfer oder 52,48 Proc. Silber statt der gesetzlichen 52 Proc.

Ganz ähnlich wurde ein sehr abgenutzter preufsischer Silbergroschen, vor 1857 geschlagen, behandelt, nur dafs jetzt umgekehrt die Kupferchloridlösung, und zwar die auf ihr Zehnfaches[2]) verdünnte, zur Urlösung[3]) floſs. 2000 Maafstheile der letzteren verbrauchten 1680 Maafstheile der ersteren oder 1 Theil verbrauchte 0,840 Theile. In einem zweiten Versuch kamen auf 1400 Theile Urlösung 1190 Chloridlösung oder auf 1 Theil 0,850 Theile; durchschnittlich ist das Verhältnifs also 1 : 0,845 oder, die Kupferlösung auf ihren ursprünglichen Gehalt zurückberechnet, 1 : 0,0845 und wir finden 31,7 Gewichtstheile Kupfer gegen 108 mal 0,0845 Gewichtstheile Silber, d. h. 22,35 Proc. Silber statt der gesetzlichen 22,22 Proc.[4]).

Ein kleiner Bleigehalt als einzige Verunreinigung liefse sich gleichfalls bestimmen. Man könnte z. B. das beim Kupferchlorid befindliche Chlorblei erst mit ihm gemeinschaftlich, dann in einem neuen Antheil, nach Entfernung des Kupfers mit Weingeist, allein gegen die Urlösung messen und fände so die von jedem der drei Metalle vorhandene Anzahl der Mischungsgewichte.

Berlin, d. 29. März 1861.

1) Mit schwacher weifser Trübung unbekannten Ursprungs.
2) Von 10 CC. vor der Entsilberung auf 100 CC. nach ihr.
3) Welche 200 CC. betragen hatte.
4) 50 CC. der Urlösung gaben 0,1043 Grm. metallisches Silber und 0,3641 Grm. metallisches Kupfer oder, wenn man auch hier von den Verunreinigungen absieht, 22,26 Proc. Silber.

VIII. *Ueber die Einwirkung des Chlors auf Metalloxyde; von Rudolph Weber.*

Im Folgenden ist eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Oxyde zum Chlorgase beschrieben worden, welche durch eine eigenthümliche Zersetzung, die die arsenige Säure durch trocknes Chlor erleidet, angeregt wurden. In einer Kugelröhre hatte ich arsenige Säure in einem Strom von sorgfältig getrocknetem Chlorgase gelinde erhitzt, in der Hoffnung die arsenige Säure würde Chlor aufnehmen und sich in der Arsensäure analoger, chlorhaltender Körper, ein Acichlorid bilden. Der Erfolg entsprach aber dieser Erwartung nicht, die arsenige Säure wurde zersetzt, es destillirte gewöhnliches Chlorarsen und Arsensäure blieb zurück, die noch etwas arsenige Säure und Chlorarsen einschlofs. Antimonoxyd verhielt sich ähnlich; ferner wurden Zinnsäure, Eisenoxyd etc. beim Erhitzen zersetzt. Diese Erscheinungen veranlafsten mich das Verhalten der Oxyde zum Chlor bei höherer Temperatur genauer zu untersuchen, es ergab sich, dafs dieselben auch Thonerde und Kieselsäure, welche den Sauerstoff am festesten gebunden halten, der Einwirkung des Chlors bei starker Glühhitze nicht widerstehen können.

Zur Darstellung der flüssigen Chloride des Aluminiums, Siliciums und einiger Schwermetalle glühet man bekanntlich ein Gemenge von Oxyd mit Kohle im Chlorstrome. Nach dieser von Thénard und Gay-Lussac 1811 angedeuteten Methode stellte zuerst Oersted 1825 jene Chlorverbindungen dar und theilt das Resultat seiner Versuche brieflich an Hansteen kurz mit; er hätte, sagt er, Chlorargylium erhalten, indem er über ein Gemenge von Thonerde und Kohle Chlor geleitet habe. Auf dieselbe Weise sey auch Chlorsilicium erhalten worden [1]). Die erwähnte An-

1) Pogg. Ann. Bd. 5, S. 132 desgleichen Schweigers' Jahrb. Bd. 45, S. 368.

deutung findet sich in den *Recherches physico-chimiques* von Thénard und Gay-Lussac, sie beschreiben die Einwirkung des Chlors auf Kalk und Magnesia, die in einem Porcellanrohre glühend erhalten, unter Abgabe von Sauerstoff in Chlorverbindungen übergeführt wurden, und sprachen, indem sie auch die Zersetzung der Thonerde, der Beryll und Yttererde für wahrscheinlich halten, darauf die Vermuthung aus: *On pourrait faciliter cette décomposition en mêlant la basse avec un peu de charbon: alors on parviendrait peut-être à combiner la silice elle-même avec l'acide muriatique* [1]).

Die Kohle, welche man nach der allgemein gebräuchlichen Methode zur Darstellung der Chloride stets anwendet, scheint für die Zersetzung dieser Oxyde durch Chlor für durchaus nothwendig gehalten worden zu seyn, man findet es mehrfach ausgesprochen, dafs Thonerde, Kieselsäure für sich beim Erhitzen im Chlorgase nicht verändert werden [2]). Diefs erscheint mit Rücksicht auf das Verhalten der Zinnsäure, des Eisenoxydes wenig wahrscheinlich; es lag nahe hiernach zu vermuthen, dafs die Kohle wohl den Zersetzungsprocefs erleichtere, aber das Chlor auch für sich bei hinreichend hoher Temperatur die Zersetzung bewirken könne. In der That erfolgt bei starker Glühhitze eine Einwirkung auf dieselben, und wenn auch für die Darstellung der flüchtigen Chloride die Kohle unerläfslich ist, so dürfte doch die Zersetzbarkeit der Oxyde im Allgemeinen nicht in Abrede gestellt werden.

Das Chlorgas, welches ich für diese Zwecke von Salzsäure und Wasser befreite, trat aus dem Entwicklungsgefäfs zuerst in ein 6 Zoll langes Glasrohr, dafs mit kleinen, mit Wasser befeuchteten Stückchen von Bimmstein gefüllt war, ging dann durch concentrirte Schwefelsäure und trat schliefslich in ein 5 Fufs langes Chlorcalciumrohr, mit reinem grobpulverigen Chlorcalcium gefüllt. Bei einigen nicht zu vermeidenden Kautschuckverbindungen berührten sich

1) *Rech. phys. Chim. T. II, p.* 143.
2) Otto Lehrb. Bd. I, S. 631; Bd. II, S. 50.

die Glasröhren möglichst vollständig, so dafs die vom Chlor berührte Fläche des Kautschuck nur sehr klein war.

Die Zersetzung der Thonerde gelingt nur bei sehr hoher Temperatur. In einem glasirten Porcellanrohre, das in einen kleinen Windofen eingelegt war, wurde möglichst reine Thonerde zum hellen Rothglühen gebracht, zuerst Luft darüber geleitet um alle Feuchtigkeit zu entfernen und die Röhre dann mit dem Chlorapparat verbunden. Das Rohr ragte zu beiden Seiten aus dem Ofen so weit hervor, dafs die Enden, wo die Korke eingesetzt waren, nur wenig erwärmt und die Korke nicht im Mindesten verändert wurden. Bei heftiger Rothgluth zersetzt das sorgfältig getrocknete Chlor die Thonerde sehr bemerklich, es verdichten sich an den kältern Theilen bald gröfsere Mengen von Chloraluminium. Um dem Einwande zu begegnen, dafs kleine Mengen von Kohle, Staub etc. in der Thonerde fein zertheilt Ursach der Zersetzung gewesen seyen, habe ich den Procefs mehrere Stunden andauren lassen; die Entwicklung von Chloraluminium fand in dieser Zeit unausgesetzt und gleichmäfsig statt, vorausgesetzt, dafs die Temperatur nahe der Weifsgluth verblieb; sank dieselbe bis zur Rothgluth, wo die Zerlegung bei Gegenwart von Kohle leicht erfolgt, so war das Chlor ohne Wirkung auf die Thonerde. Ich habe diesen Versuch mit demselben Erfolge mehrfach wiederholt, habe auch eine auf beiden Seiten glasirte Porcellanröhre angewendet; eine Diffusion kohlenstoffhaltiger Gase durch das Porcellan dürfte besonders im letzten Falle nicht zu befürchten seyn. Glasröhren, selbst sehr schwer schmelzbare, ertragen nicht die zur Zersetzung nöthige Erhitzung.

Kieselsäure wird weit schwieriger als Thonerde zerlegt. Pulverförmige Kieselsäure, als Nebenprodukt bei der Bereitung von Kieselflufssäure erhalten, wurde, nachdem sie längere Zeit heftig geglüht, in einem Porcellanrohre bei möglichst hoher Temperatur (wie dieselbe in einem kleinen Zugofen, der mit kleinen Koaksstücken gespeist, erzeugt werden kann) der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt.

Ueber die glühende Kieselsäure wurde zuerst Luft geführt und nachdem jede Spur von Feuchtigkeit beseitigt worden, das Porcellanrohr mit dem Chlorapparat verbunden. Das austretende Chlor ist mit weifsen Dämpfen beladen, aus denen zwar sich nicht flüssiges Chlorsilicium condensiren läfst, das aber durch wenig Wasser geleitet, an dieses Kieselsäure abgiebt. Es wurde ferner Kieselsäure in ein enges gezogenes Platinrohr gebracht, das auf beiden Seiten durch eingeschobene Glasröhren, mit etwas Thon verkittet, versehen war, und über dem Glasgebläse zur Weifsgluth erhitzt. Bei der hier leichter zu erreichenden hohen Temperatur ist die Entwicklung der weifsen Nebel sehr intensiv.

Die Mengen der flüchtigen Chlorverbindungen, die hier in beiden Fällen auftreten, sind freilich nur gering gegen die, welche bei Zusatz von Kohle erhalten werden; die Versuche sprechen eben nur für die Zersetzbarkeit der Oxyde. Diese waren mit aller Sorgfalt bereitet, das Chlor von Salzsäure-Gas und Wasser befreit, ich wüfste nicht welche Umstände, die aufser Betracht gelassen wären, auf das Resultat von Einflufs hätten seyn können; ich habe aber in dieser Besorgnifs eben die Versuche so detaillirt beschrieben. Diese Zersetzungen bieten indessen durchaus nichts Ungewöhnliches dar, denn obgleich die Sauerstoffverbindungen sehr fest sind, so kommt doch die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen wesentlich in Betracht, die Kohle und das Eisen zersetzen das Kali und Natron, weil die Alkalimetalle bei der Temperatur der Zerlegung sich verflüchtigten, wogegen Kalk, Thonerde nicht afficirt werden, da deren Metalle hierbei nicht verdampfen. So kommt auch hier bei Weisgluth, die Expansion der Chloride der Affinität gewissermafsen zu Hülfe.

Das Verhalten der Oxyde der verschiedenen Metallgruppen läfst sich hiernach voraussehen und ist zum Theil schon bekannt.

Wasserfreies Kali und Natron wurde nicht untersucht; dagegen wird wasserfreier Baryt unter Abscheidung von $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff (gegen 1 Vol. Chlor) nach H. Dary in Chlor-

barium verwandelt. Ich habe reinen Baryt, durch längeres Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, in einer Kugelröhre der Einwirkung des Chlors ausgesetzt. Erhitzt man die Masse an einer Stelle bis fast zum Glühen, so geht die Zersetzung von hier unter glänzender Feuererscheinung vor sich, der Baryt ist fast vollständig in Chlorbarium übergeführt, das durch die entwickelte Wärme zusammensintert.

Strontian erglühet bei der Zersetzung gleichfalls. — Die Zersetzbarkeit des erhitzten wasserfreien Kalks erkannten Thénard und Gay-Lussac[1]). — Reiner gebrannter Marmor, wie der Baryt behandelt, erglühet auch lebhaft, wenngleich geringer als Baryt, der frei werdende Sauerstoff entflammt ein glimmendes Hölzchen.

Dafs Magnesia in der Glühhitze zersetzt wird, zeigten Thénard und Gay-Lussac[2]). — Die Magnesia erglühet in Folge der Zersetzung nicht, sie bedarf zur Zerlegung einer weit höheren Temperatur als Baryt und Kalk.

Die seltneren Erden wurden nicht geprüft.

Das Verhalten der Manganoxyde dürfte von Interesse seyn. Das scharf getrocknete kohlensaure Manganoxydul färbt sich, wenn man es in einem Strome von trocknem Chlor gelinde erhitzt, schnell braun, wird bald schwarzbraun und enthält jetzt Manganchlorür neben einem höheren Oxyde des Mangans das neben etwas unverändertem kohlensauren Salze nach dem Auslaugen des Chlorürs zurückbleibt. Hier oxydirt also der durch das Chlor zum Theil verdrängte Sauerstoff das Oxydul höher, während bei der Regenerirung des Braunsteins aus kohlensaurem Manganoxydul der Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen wird.

Beim stärkeren Erhitzen des Pulvers im Chlorgase wird diefs in Manganchlorür verwandelt, welches schmilzt und kleine Mengen von Oxyden einschliefst, die hiedurch vor der Wirkung des Chlors geschützt werden und beim Auflösen des Chlorürs zurückbleiben.

1) *Rech. phys. chim. T. II, p.* 139.

2) Ebendaselbst *T. II, p.* 141.

Spateisenstein wird nach Wöhler[1]) in Eisenchlorid und zurückbleibendes Oxyd zersetzt.

Erhitzt man Eisenoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasröhre bis zur Rothgluth, so entsteht Eisenchlorid, das in kleinen feinen Krystallblättchen sublimirt. Die Zersezzung erfordert hohe Temperatur und geht nicht schnell von statten.

Kohlensaures Nickeloxydul dagegen, in einer Glaskugel im Chlorstrome erhitzt, zersetzt sich leicht und schnell, die gelben zarten Blättchen des wasserfreien Chlorürs sublimiren und verstopfen leicht die Eingänge zur Erweiterung des Glasrohrs.

Kobaltoxydoxydul wird etwas schwerer zersetzt; auch scheint das wasserfreie Chlorür weniger flüchtig als die entsprechenden Nickelverbindungen zu seyn.

Zinkoxyd und Cadmiumoxyd werden sehr leicht in die Chlormetalle verwandelt, welche überdestilliren.

Desgleichen wird Kupferoxyd leicht zersetzt.

Zinnoxydul verglimmt im Chlor, giebt Zinnoxyd und Chlorid. Bei verstärkter anhaltender Hitze, bei Rothgluth, wird dann aber das Zinnoxyd, selbst Zinnasche und Zinnsteinpulver, zersetzt, die Dämpfe des flüchtigen Chlorids entweichen reichlich und lassen sich leicht condensiren.

Bleioxyd und Mennige werden leicht und vollständig in Chlorblei verwandelt.

Molybdänsäure verdampft im Chlorstrome leicht und wird zum grofsen Theil in das Acichlorid verwandelt.

Wolframsäure zersetzt sich langsam beim Glühen und giebt neben dem Acichloride eine geringe Menge von Chlorwolfram, dessen rothe Krystallnadeln den Blättchen des Acichlorides beigemengt sind.

Das Verhalten der arsenigen Säure wurde schon angedeutet. Wird die vollständig trockne Säure in einem Kugelrohre, das mit einer passenden Einrichtung zur Condensation der flüchtigen Producte verbunden ist, gelinde erhitzt, so destillirt Chlorarsen über, der Inhalt der Kugel stellt

1) Gmelin Handbuch Bd. 3, S. 207.

nach einiger Zeit der Einwirkung eine zusammengesinterte Masse dar, die zum gröfsten Theile aus wasserfreier Arsensäure besteht.

Etwas arsenige Säure, die vor der Einwirkung des Chlors durch eine Schicht von Arsensäure geschützt wird, bleibt beigemengt, desgleichen enthält die Masse etwas der Chlorverbindung. Durch stärkeres Erhitzen wird dann die Arsensäure wieder zersetzt; der ganze Arsengehalt geht als dreifach Chlorarsen über. Die Arsensäure wird also auf trocknem Wege durch diesen Procefs erhalten, während bekanntlich die arsenige Säure den Sauerstoff nicht direct beim Erhitzen aufzunehmen vermag.

Antimonoxyd verhält sich im Chlorgase erhitzt, der arsenigen Säure ähnlich; es entsteht bei der ersten Einwirkung bei niedriger Temperatur dreifach oder fünffach Chlorantimon je nach der Menge des zutretenden Chlors, während antimonsaures Antimonoxyd zunächst sich bildet, welches durch das Chlor bei verstärkter Hitze zersetzt wird. Chlorantimon geht über. Reine Antimonsäure wird in höherer Temperatur gleichfalls vom Chlor zerlegt.

Das Verhalten des Chromoxydes ist etwas verschieden, je nachdem das wenig erhitzte, lösliche oder das verglimmte Oxyd dem Versuche unterworfen wird. Chromoxydhydrat wurde in einer Kugelröhre gelinde im Luftstrome zur Entfernung der gröfsten Menge Wasser erhitzt, dann dasselbe im Chlorstrome bei einer Temperatur erhalten, bei welcher das Verglimmen noch nicht eintrat. Die Kugelröhre mit der Vorlage füllt sich bald mit dem Dampfe des Acisuperchlorids, welches zu rothen Tropfen leicht condensirt. Stärker erhitzt verglimmt das Oxyd in der Kugelröhre und wird nun vom Chlor viel schwieriger angegriffen; bei Rothglühhitze entstehen noch Dämpfe vom Chromacisuperchlorid, auch etwas violettes Chlorid beschlägt die Kugel. Das zu diesen Versuchen benutzte Chromoxyd war, um es von jeder Spur chromsauren Chromoxydes, welches darin wohl vorkommt, zu befreien, durch Auflösen des Oxyds in con-

centrirte Salzsäure, längeres Kochen und Fällen mit Soda erhalten.

Die Zersetzbarkeit der tellurigen Säure [1]) und des Wismuthoxyds sind von H. Rose nachgewiesen worden. Das Verhalten von Silberoxyd, Quecksilberoxyd ist bekannt. Desgleichen fanden schon Thénard und Gay-Lussac [2]) 1811 die Zersetzbarkeit des Wasserdampfes durch Chlor bei Rothglühhitze.

Im Allgemeinen dürfte demnach die Affinität des Chlors zu den metallischen Radikalen die des Sauerstoffes bei höherer Temperatur überragen. Die Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, haben eine vorwiegende Verwandtschaft zum Chlor, dafür spricht die bei der Zerlegung der Baryt, Strontion und Kalkerde auftretende Glüherscheinung; das Verhalten dieser Oxyde im wasserfreien Zustande ist ein anderes als das bei Gegenwart von Wasser; im letzten Falle kommt die Verwandtschaft der entstehenden Chlorsäuren zu den Basen hinzu und complicirt den Vorgang, während bei der unter Erglühen erfolgenden Zersetzung von der Entstehung jener Säuren nicht die Rede sein kann.

Bei der Bildung der flüchtigen Chloride, deren analoge Oxyde zum gröfsten Theil schwache Basen sind, kommt die Expansion bei hoher Temperarur der Affinität zu Hülfe, so bei der Thonerde, dem Eisenoxyde der Zinnsäure. Hierbei ist ferner die mechanische Fortführung der erzeugten Chlorverbindungen durch das in grofsem Ueberschufs zutretende Chlor bei der Zerlegung der schwer zersetzbaren Körper, wie Thonerde etc., gewifs von Wichtigkeit.

Die meisten der niederen Oxyde, z. B. Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinnoxydul, arsenige Säure, Antimonoxyd werden unter Bildung von Chlormetall zunächst höher oxydirt; das Chlor wirkt hier oxydirend ohne dafs Wasser zersetzt wird. —

1) Pogg. Ann. Bd. 21, S. 443.
2) *Rech. phys. chim. T. II, p.* 144

IX. *Ueber die Rolle, welche die Luft als Zwischen-Dielektricum bei der Elektricitäts-Vertheilung spielt; von F. Dellmann.*

Die Streitfrage zwichen den HH. Riefs und Faraday über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand kann durch einen Versuch entschieden werden, den ich im Nachfolgenden beschreiben will. Da der Apparat dazu mein Apparat zur Beobachtung der Luft-Elektricität ist und meine Erklärung der Erscheinungen desselben auch in der zweiten Auflage der kosmischen Physik von Hr. Professor Müller noch immer keine Billigung findet, so sehe ich mich genöthigt, um den zu beschreibenden Versuch gegen Angriffe sicher zu stellen, zuerst noch einige Vorversuche anzugeben.

Wenn ich die isolirte Kugel hebe, bis über das Dach des Hauses und oben ableitend berühre, dann wieder herunter bringe, so zeigt sie sich gewöhnlich mit — E. geladen. Peltier der ältere und ich sagen: sie ist durch Vertheilung elektrisch geworden; Hr. Professor Müller sagt aber nein, sondern sie ist durch Mittheilung elektrisirt worden. Nach Müller's Ansicht ist die Erde — elektrisch und diese — E. strömt bei der beschriebenen Ladung durch Gebäude und Beobachter in die Kugel. Nach unserer Ansicht sind die Luft-Molecüle + elektrisch und deren E. wirkt bei dem Versuche vertheilend auf die Kugel, so dafs die — E. in der selben gebunden, die + E. aber zurückgestofsen und durch die Berührung abgeleitet wird. Nach meiner Ansicht ist die Erde nur elektrisch durch Influenz von Seiten der Wolken und der Luft.

Wenn ich nun die Kugel hebe und oben nicht ableitend berühre, sondern oben eine halbe Stunde stehen lasse und dann ebenfalls ohne Berührung herunter bringe, so zeigt sie sich gewöhnlich + elektrisch; bleibt sie nicht so lange oben, so ist ihre + E. schwächer. Hr. Müller wird

nun sagen, sie ist + elektrisch geworden durch die — E. der Erde; diese hat die + E. in ihr gebunden und die — E. zurückgestofsen, so dafs diese sich in der Luft zerstreuen konnte; sie ist also elektrisch geworden durch Vertheilung. Da sage ich nun, sie ist elektrisch geworden durch Mittheilung. Die Luft-Moleküle haben ihre + E. an die Kugel abgegeben. Eben defshalb dauert die Ladung so lange, weil immer neue Luftschichten hinzu kommen müssen nach der Abstofsung derjenigen, die sich bereits mit der Kugel in's Gleichgewicht gesetzt haben, bis endlich die Ladung der Kugel dem Quantum der Luft entspricht.

Wer hat nun Recht? Die Sache ist leicht zu entscheiden, wenn man die Kugel ohne Berührung auf verschiedene Höhen hebt und immer gleiche Zeiten stehen läfst. Nach Hr. Müller's Ansicht mufs sie in geringerer Höhe eine stärkere Ladung erhalten nach bekannten Gesetzen der Elektricitätslehre. Nach meiner Ansicht mufs sie in gröfserer Höhe eine stärkere Ladung erhalten; weil ich behaupte, dafs die Luft-Elektricität wenigstens bis auf eine gewisse Höhe mit der Höhe zunimmt. Dieser Versuch ist nun sehr oft gemacht worden und stets mit einem Erfolge, welcher für meine Ansicht spricht.

Es ist noch folgender Versuch von mir gemacht worden. Eine 5 zöllige Kupfer- und eine ebenso grofse Zinkplatte wurden im Freien fast unter der Stelle, wo täglich meine Kugel gehoben wird, auf den Erdboden gelegt. Auf die Kupferplatte wurde eine 3zöllige Kupferplatte mit Lackstiel gestellt, auf die Zinkplatte eine ebenfalls 3zöllige Zinkplatte mit isolirender Handhabe. Es wurde ein Elektroskop genommen zur Untersuchung, welches so empfindlich war, dafs es die — E. eines auf Zink gestellten Pfennings deutlich zeigte nach der Abhebung; aber die von ihrer Unterlage isolirt abgehobene Kupferplatte zeigte Nichts, die Zinkplatte sehr schwache — E., weil diese Platte nicht frisch abgefeilt war, die Unterlage aber doch. Dann wurde gleich nach diesem Versuche zur Ladung der isolirten Kugel ohne Berührung geschritten. Die Kugel zeigte, nach-

dem sie $\frac{1}{2}$ Stunde in geringerer Höhe gestanden, 30° Ausschlag an meinem Elektrometer mit ziemlich dickem Glasfaden, und nachdem sie einige Fufs höher gehoben und abermals unberührt $\frac{1}{2}$ Stunde gestanden, 34° Ausschlag. Sie hatte also in der geringern Höhe eine Ladung erhalten, wie sie dieselbe von einer Zink-Kupfer-Säule von 100,5, in der gröfsern Höhe eine Ladung derselben Säule von 118,8 Elementen erhalten haben würde. Wie kann denn nun hier von einer Influenz von Seiten der Erd-Elektricität die Rede seyn? Die Erd-Elektricität, d. h. die permanente, ist nach allen meinen Beobachtungen ein Phantom.

Wir gehen nun zur Beantwortung der Frage über: Werden bei der Vertheilung die Zwischen-Moleküle der Luft elektrisch, oder nicht? Findet eine *actio in distans* statt, oder nicht? Im Laboratorium läfst sich die Sache nicht entscheiden. Folgender Versuch giebt eine präcise Antwort.

Wenn am Horizonte eine Gewitterwolke steht, welche immer — elektrisch ist, d. h., welche der Kugel bei der Ladung mit Berührung + E. giebt, so fragt sich, wie wird sie auf die Kugel wirken, wenn diese eine Zeitlang oben ohne Berührung stehen bleibt. Hat Hr. Riefs Recht, so wird sie die + E. in der Kugel binden, die — E. zurückstofsen, welche dann Zeit hat, sich mehr oder weniger in der Luft zu zerstreuen. Diefs wird um so eher zu erwarten seyn, wenn der Himmel, ausgenommen die Stelle, wo die Wolke steht, klar ist. Dann mufs man also annehmen, dafs die Luft noch + elektrisch ist, und somit wird durch die + E. der Luft ebenfalls noch eine Ladung durch Mittheilung entstehen von + E. und die zurückgestofsene — E. wird leichter in die Luft entweichen. Die Kugel wird dann mit + E. geladen herunter kommen müssen. Macht aber die Wolke die Atmosphäre — elektrisch im Sinne Faraday's, so ist der Erfolg ein anderer; die Kugel wird dann durch diese — E. der Luft, wie immer durch Mittheilung, gleichnamig, also — elektrisch werden. Man

sieht aus diesen Andeutungen, dafs hier in der That der Streit durch ein Experiment entschieden werden kann.

Die eben gegebenen Andeutungen sind nicht erdacht, sondern sie sind erlebt. Die Wolke stand am Horizonte, reichte etwa 20° — 25° über denselben hinauf, reichte etwa von S bis SW, und nur in S erstreckte sich ein schmaler Streifen bis etwa zu der Höhe von 45°; sonst war der Himmel klar. Eine Ladung mit Berührung gab der Kugel starke + E., so dafs daraus geschlossen werden mufste, dafs die Wolke ohne Zweifel eine Gewitterwolke sey. Jetzt wurde die Kugel wieder gehoben, aber oben nicht berührt. Sie blieb etwa 15 Minuten stehen. Die Wolke verkündete mittlerweile ihren Donner, blieb aber am Rande des Horizontes, ging nach NW und fing an zu sinken unter dem Horizont hinab. Als die Kugel ohne Berührung herunter genommen wurde, zeigte sie ziemlich starke — E.; sie mufste also von — E. umgeben gewesen seyn. Dann wieder gehoben und oben berührt, brachte sie eine weit schwächere + E. herunter, als bei der ersten Ladung. Bald darauf zeigte sie beim Herunterkommen nach einer Ladung mit Berührung wieder — E., als nämlich die eigentliche Gewitterwolke unter den Horizont gesunken und in NW nur noch eine Regenwolke zu sehen war.

Die Elektrisirung der Luft durch eine Wolke findet bekanntlich sehr schnell statt, so dafs die Kugel, wenn sie oben durch Berührung geladen wird, oft in wenigen Minuten nach einander ganz bedeutende Quantitäten von entgegengesetzter Qualität herunter bringt.

X. *Ein anomal elektrischer Zustand der Atmosphäre am 2. und 15. Januar dieses Jahres; von F. Dellmann.*

Am 2. Januar dieses Jahres war der Himmel Morgens früh schon heiter, nachdem er mehrere Wochen bedeckt gewesen. Als die Luft-Elektricität gemessen wurde, zeigte sich ziemlich starke — E. Nach einer Stunde war der Zustand nach Quantität und Qualität genau derselbe. Da diese Erscheinung in 9 Jahren noch nie wahrgenommen worden (die Luft ist bei heiterm Himmel sonst immer + elektrisch), so wurde sie genauer beobachtet.

Am 1. Jan. Morgens früh war die Luft ziemlich stark + elektrisch; es fielen Schlossen, welche wohl den stärker elektrischen Zustand hervorriefen. Gegen 10 Uhr fing ein Schneefall an. Es schneiete nun ununterbrochen so stark, dafs bis Abends 7 Uhr etwa 120 Kubikzoll Wasser als Schnee auf den Quadratfufs gefallen war; also 10‴ Höhe, etwa $\frac{1}{24}$ der jährlichen hiesigen Regenhöhe. Um 10 Uhr Abends fielen nur noch wenige feine Schlossen; es ist also wahrscheinlich, dafs bald nach 10 Uhr der Schneefall aufhörte, wofür auch das am anderen Morgen gemessene Quantum Schnee spricht, welches nun noch 18,20 Kubikzoll Wasser gab. Morgens um 3 Uhr am 2. Januar ist der Himmel schon heiter gesehen worden.

Somit war die — E. am 2. Morgens bei der ersten Messung eine ganz ungewöhnliche Erscheinung. Es wurde anfangs vermuthet, sie könne daher kommen, dafs die grofse Masse gefallenen Schnees, welcher nach häufig gemachter Erfahrung meist stark + elektrisch ist, noch seine + E. besitze und von unten auf dem Sammelapparat wirke, in diesem die — E. während der Ladung binde, so dafs diese als freie — E. herunter gebracht werde. Diese Ansicht war leicht zu prüfen. War die Voraussetzung gegründet, so mufste die — E., welche die Sammelkugel herunter brachte,

mit der Annäherung an den Boden wachsen. Es wurde also die Kugel in verschiedenen Höhen geladen. Sie zeigte sich zwar immer — elektrisch, aber, wie gewöhnlich, mit zunehmender Höhe stärker. Also war die Voraussetzung falsch.

Nachdem die Luft einige Stunden constant das Quantum — 250,7 gezeigt hatte, fing es, wie in dieser Jahres- und Tageszeit gewöhnlich, zwischen 9 und 10 Uhr zu steigen an; um 10 Uhr betrug es — 286,0; um 11 Uhr — 625,9; um 12 Uhr war ein Zurückgehen bemerkbar, es war nur noch — 403,1; um 1 Uhr — 157,7; um 2 Uhr wieder + 238,4; um 5 Uhr 671,5; um 7 Uhr sogar 1050,7. Dabei war den ganzen Tag kein Wölkchen am Himmel zu sehen. Die Wärme betrug Morgens — 9°,5; 2 Uhr Nachmittags — 6°,4; um 5 Uhr 9°,5. Gegen Abend entwickelte sich etwas Nebel, welcher aber die starke Steigerung der + E. nicht erklärt, da sonst ein so grofses Quantum, welches ohnehin sehr selten ist, nur bei sehr starkem Nebel vorkommt. Der Himmel war auch Abends am 2. noch heiter und blieb es die ganze Nacht hindurch. Am 3. Nachmittags 2 Uhr war die + E. sogar bis auf 1289,6 gestiegen, obgleich der Nebel unbedeutend war. Ein solches Quantum kommt sonst nur bei Gewittern vor.

Als ich ein paar Tage später erfuhr, dafs es am 1. Jan. an der Saar nicht geschneit, sondern stark geregnet habe, brachte ich die Erscheinung gleich in Zusammenhang mit zwei entgegengesetzten Luftströmungen, an deren Gränze wir uns also hier befunden hatten. Der Gegensatz der Luftströmungen sprach sich auch in der grofsen Verschiedenheit der mittlern Wärme beider Tage aus. Am 1. war sie — 2°,97, am 2. aber — 9°,73 R. Die Windrichtung war an beiden Tagen NO. Offenbar mufste durch den Gegensatz der Luftströmungen auch der starke Schneefall am 1. entstanden seyn.

Am 15. wiederholte sich die Erscheinung vom 2. in noch auffallenderer Weise. Die 1. Messung Morgens ergab bei ganz bedecktem Himmel, schwachem Nebel, NO-Wind

und — 6°,3 Wärme das Elektricitäts-Quantum — 170,4. Der Himmel wurde bald ganz heiter und blieb es auch den ganzen Tag. Nachmittags 2 Uhr war das Quantum der Luft-Elektricität — 345,8. Um 5 Uhr war es + 42,5, um 6 Uhr wieder — 250,7 bei zweimaliger Messung übereinstimmend; um 6 Uhr 40 Min. wieder 145,1, und das + Quantum stieg jetzt bei wiederholten Messungen der Art, dafs es bei der 10. Messung um 7 Uhr 10 Min. + 332,1 betrug. Um 10 Uhr war es nur noch 188,6.

Am 16. Morgens war der Himmel noch heiter, der Wind wieder NO, die Kälte bedeutend gröfser, nämlich — 13°,7, der Nebel nur schwach. Das erste Elektricitäts-Quantum war 118,8. Um 9 Uhr war es schon auf 625,9, um 9 Uhr 10 Min. sogar auf 757,0 gestiegen; um 10 Uhr war es wieder 572,5; 11 Uhr war es 467,9; 12 Uhr 424,1; 2 Uhr wieder 560,0; Abends 10 Uhr 229,2. Der Himmel bedeckte sich allmählich an diesem Tage, mehr Nachmittags; um 2 Uhr war die Himmelsbedeckung 0,2, Abends 10 Uhr aber 1, d. h. der ganze Himmel war bedeckt. Die mittlere Wärme des 15. und 16. war weniger verschieden; am 15. betrug sie — 7°,57, am 16. — 10°,73 R. Am 17. war die mittlere Wärme wieder bedeutend höher, nämlich — 2°,83. Aus diesen Erscheinungen konnte ich nicht auf ähnliche Ursachen, wie sie am 1. und 2. obgewaltet haben mufsten, schliefsen, um so weniger, da gar kein Niederschlag am 15. u. 16. erfolgt war.

Nun lese ich aber im 2. Hefte dieses Jahrgangs von Petermann's Mittheilungen einen Aufsatz von Dr. Mühry, in welchem dieser Meteorologe nach telegraphischen Mittheilungen, welche täglich in Paris publicirt werden, doch constatirt, dafs, aber am 16., eine ähnliche Verschiebung der Gränze der beiden entgegengesetzten Luftströme stattgefunden habe, wie am 1. Januar. Dadurch bekommen meine Beobachtungen noch ein höheres Interesse; denn die zweite Verschiebung war in entgegengesetzter Richtung, und die ähnliche Erscheinung der Luft-Elektricität geht vorher; sie zeigt sich am 15. schon, und zwar in noch

gröfserer Mannigfaltigkeit, da ein paar Mal die — E. mit der + E. wechselt, aber das ungewöhnliche + Quantum folgte auch hier nach; am 2. folgt die elektrische Erscheinung der Verschiebung der Gränze der beiden entgegengesetzten Luftströmungen. Beide Mal haben wir uns in Kreuznach der Gränze nahe befunden, wie man im Mühry'schen Aufsatze nachsehen kann.

Indefs glaube ich, dafs noch ein anderer Grund mitwirkte zu dem Stunden langen Hervortreten der — E. bei heiterm Himmel, und der war wohl die dicke Schneelage. Der Boden war zur Zeit der Erscheinung so gut isolirt, dafs der elektrische Zustand der Atmosphäre mit der Erdoberfläche nicht sich ausgleichen konnte. Die Erscheinung, von der in der Literatur und in meiner langjährigen Erfahrung kein Beispiel aufzuweisen ist, müfste sich doch sonst öfter zeigen.

Auch hier sehen wir, wie immer, nach dem excessiv elektrischen Zustande der Atmosphäre eine Reaction hervortreten. Das spricht, wie auch meine vieljährigen Mittel, dafür, dafs der elektrische Zustand der Atmosphäre eine constante Gröfse ist.

Kreuznach, im März 1861.

XI. *Notiz über einen neuen Löthrohrapparat; von Dr. H. Sprengel.*

Seit länger als einem Jahre bediene ich mich folgender Löthrohrvorrichtung, die grofse Bequemlichkeit mit allen Anforderungen verbindet, die an ein Löthrohr gestellt werden können. Die einfache Einrichtung ergiebt sich aus beigefügter Zeichnung Fig. 16, Taf. VI, aus der man sofort ersieht, dafs das Ganze auf einer Combination des sogenannten Wassertrommelgebläses mit dem Maugham'schen

Knallgashahne beruht. Zur Erläuterung der Figur füge ich hinzu, dafs x der Hahn ist, welcher das Wasser zuführt, das in f herunterfällt, untermischt mit Luftblasen, welche durch die angelöthete Seitenröhre m eingesogen werden. Die Länge der Röhre f möge 1 bis $1\frac{1}{2}$ Meter betragen bei einer Weite von 6 bis 8 Millimetern, denselben Durchmesser habe der Heber g. Die Capacität der Flasche A beträgt etwa 1 Liter. Wasser und Luft gelangen in die mit gut schliefsendem Kork versehene dreihalsige Waschflasche A, aus welcher das erstere durch den Heber g, die letztere durch das Knierohr k ausgepreſst wird, um beim Gebrauche neuen Portionen von Wasser und Luft Raum zu machen.

Der in diesem Theile des Apparates erzeugte Luftstrom wird nun durch k in den Mittelpunkt einer Leuchtgasflamme geleitet, die bei p aus der Mündung eines Maugham'schen Brenners tritt. Fig. 17 Taf. VI zeigt in natürlicher Gröfse die Einrichtung deutlicher. Das Gas tritt bei r, die Luft bei o ein. Die konisch zulaufende Spitze der äufseren Röhre habe ich von Platinblech gemacht, das Uebrige aber (incl. der inneren Röhre, die durch einen Kork in der äufseren befestigt ist) ganz aus Glas. Man verwende bei der Anfertigung dieser Röhre besondere Sorgfalt auf die Ebenmäfsigkeit der feinen Oeffnung, da hierin die schöne und zusammengehaltene Form der Flamme bedingt ist.

Der Verbrauch des Wassers hängt natürlich von Umständen ab. Bei oben angegebenen Dimensionen des Apparates schwankt der Verbrauch zwischen 25 bis 70 Liter in der Stunde, je nachdem man eine mäfsige Flamme speisen oder die ganze Leistungsfähigkeit des Apparates in Anspruch nehmen will.

Ich empfehle diese Vorrichtung als wirklich praktisch und bequem, die Vorzüge sind folgende:

1. Man erhält eine äufserst gleichmäfsige, stetige Flamme für jede beliebige Länge von Zeit, ohne die Lungen dabei in Anspruch nehmen zu müssen.

2. So lange der Druck des Wassers und Gases der-

selbe bleibt, sind die Gränzen der Oxydations- und Reductionsflamme vollkommen scharf.

3. Die Hitze der Flamme ist eine intensivere, bedingt durch die geringere Feuchtigkeit und den Abzug der $4\frac{1}{2}$ Proc. Kohlensäure, welche die ausgeathmete Luft der Lungen enthält.

4. Selbst der Unerfahrenste im Löthrohrblasen ist hier sogleich im Besitz der besten Oxydations- und Reductionsflamme.

Schliefslich mache ich noch darauf aufmerksam, dafs, mit einigen Modificationen, diese Vorrichtung sich mit Nutzen für die Erhitzung von Tiegeln anwenden läfst, in denen z. B. Silicate aufgeschlossen werden sollen.

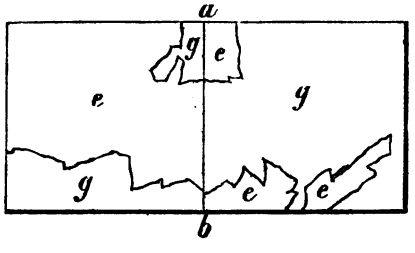
Oxford, Museum den 15. März 1861.

XII. *Ueber gute und schlechte Prismen von Quarz; vom Fürsten Salm-Horstmar.*

Um den Unterschied zwischen einem guten Quarz-Prisma ohne Schlieren und einem schlechten mit Schlieren, durch Aetzen mit Flufssäure kennen zu lernen, wurden beide mit schwacher Flufssäure bedeckt und 10 Minuten in der Wärme damit behandelt, wobei die der einfach brechenden Kante gegenüber liegende Fläche nach unten zu liegen kam. Nach der Aetzung zeigten beide auffallende Unterschiede.

Das gute Prisma, das ohne Schlieren war, zeigte nun auf den beiden Flächen der einfach brechenden Kante, *erhabene matt* geätzte Stellen und glänzende *spiegelglatte* Stellen, welche aber merkwürdiger Weise *tiefer* geätzt und *doch* spiegelblank waren. Die Umrisse dieser Stellen waren durch scharfe Linien begränzt. — Interessant war aber

der Umstand besonders, dafs da wo auf der linken Fläche, eine spiegelnde Stelle war, dieser Stelle gerade gegenüber eine *mattgeätzte erhabene* Stelle oder Figur lag. Die nebenstehende Figur wird dieses darstellen. Die Linie *ab* ist die einfach brechende Kante; die beiden aneinander stofsenden Vierecke sind die beiden Flächen dieser Kante.



e bezeichnet die erhabenen und rauhen Stellen,

g bezeichnet die glatten spiegelnden Flächen in den beiden Flächen.

Wie fein das Matt der rauhen Stellen *e* ist, beweist der Umstand, dafs wenn man so das Licht auf sie einfallen läfst, dafs sie ein Spiegelbild geben, die Farbe dieser Stellen fast gelb ist, mit einem Stich ins Rosa.

Dagegen war die der einfach brechenden Kante *gegenüberliegende* Fläche *ganz spiegelblank* und *ohne* sichtbare Aetzung geblieben.

Ganz anders verhielt sich das *schlechte* Prisma voll Schlieren, obgleich es ganz klar war vor der Aetzung. Die beiden Flächen der einfach brechenden Kante zeigten zwar auch abwechselnd einander gegenüber liegende *matte* erhabene und vertiefte Stellen *an einzelnen Stellen*, — aber beide Flächen zeigten in den vertieften spiegelnden Stellen etwas zart *Höckeriges* oder *Runzliches* unter der Lupe, welches den *Schlieren* conform schien, und auf der einen der beiden Flächen zeigten sich in den wachsartig glänzenden Stellen besondere Zeichnungen sehr kleiner Figuren, welche die Form von *sechsseitigen* Tafeln oder von *ovalen* und *runden* Scheiben hatten, welche von einander durch feine mattgeätzte vertiefte Linien getrennt waren.

Die dritte Fläche aber war besonders merkwürdig. Sie erschien spiegelglatt, nur in der Mitte war eine *matte* unregelmäfsige Stelle und *weifse faserige Flammen* durchzo-

gen die ganze Fläche — *in der Richtung der optischen* Axe, also rechtwinklich zur einfach brechenden Kante. Diese weifsen undurchsichtigen Flammen sehen auf den ersten Blick aus wie Asbestfasern, aber mit der Lupe war nichts der Art zu sehen; dagegen sah man nun ganz deutlich grofse erhabene und vertiefte Aetzungsflächen, deren Ränder man deutlich als Stufen erkannte, welche ich anfangs ganz irrig für eine Abblätterung hielt. Sie haben eine ganz bestimmte Gestalt, die ähnlich ist der Profilzeichnung eines zackigen Gebirges, dessen Zacken der Richtung der optischen Axe entsprechen und bald mehr bald weniger von den weifsen scheinbaren Fasern enthalten.

Da sich die Schlieren in einem schlechten Quarz *nicht wohl* durch Annahme mehrerer secundärer Rhomboëder, deren Axen unter sich aber parallel sind, erklären lassen, sondern nur durch Stellen *verschiedener Brechbarkeit*, wie die Schlieren im Glase, so ist die Frage: wodurch sind denn diese *verschiedenen Zustände* der Quarzsubstanz in ein und *demselben Krystall* entstanden? eine schwere Aufgabe. Man müfste vorerst wissen, an welchen Fundorten die guten und an welchen Orten die schlierenden Quarzkrystalle vorkommen, ob nicht *beide* an gleichen Orten und im selben Gestein vorkommen, — und ob sich nicht *in derselben Quarzdruse* gute und schlechte finden. Letzteres wäre am zuverlässigsten, weil man da gegen allen Zweifel über die Gleichheit des Fundortes geschützt wäre. Da sich nun die Schlieren am deutlichsten erkennen lassen, wenn man ein kleines Plattenstück rechtwinklich zur Axe vom Krystall abschneidet; so müfste man dieses mit mehreren Krystallen einer Druse vornehmen.

Hier mufs ich aber noch bemerken, dafs auch ein Krystall *rechts und links* drehend seyn kann — *ohne* dafs er Schlieren zeigt. So habe ich namentlich eine schöne rechtwinklich zur Axe geschnittete violette Amethystplatte untersucht, welche rechts und links drehende Stellen hatte, und zugleich Stellen, welche einfach drehend waren, aber die ganze Platte zeigte *keine* Spur von Schlieren. Dagegen

habe ich auch Platten von *weifsen* Amethysten, namentlich aus Schlesien, die *voller* Schlieren sind.

Es mufs auch zugesehen werden, ob sich nicht *künstliche* Krystalle darstellen lassen, welche Schlieren zeigen, denn es wäre doch höchst sonderbar, wenn sie sich nur in Quarzkrystallen finden sollten.

Coesfeld, den 26. Juli 1860.

XIII. *Notiz über eine aufserordentliche Lufttrockenheit in Madeira; von Dr. O. Hagen.*

Madeira's Klima gehört zu den feuchteren; selten sieht man den ganzen Tag über den Gebirgskamm frei von Wolken; nach den Beobachtungen des Dr. Mittermaier, der sich um die Erforschung der meteorologischen Verhältnisse der Insel sehr verdient gemacht hat [1]), beträgt der psychrometrische Unterschied im monatlichen Mittel 2,0 bis 3,4 Grad Cent. Diese Luftfeuchtigkeit wird bisweilen durch einen in der Richtung von Afrika wehenden Wind, hier »*Leste*« genannt, bedeutend verringert. Vor Kurzem habe ich selbst Gelegenheit gehabt, diesen heifsen und trocknen Wind mehrere Tage lang zu beobachten und seine diefsmalige Trockenheit wahrzunehmen. Ich erlaube mir in dieser Notiz einige Beobachtungen hierüber anzuführen. Am 3. März d. J. zeigte der Himmel Morgens ein merkwürdiges Ansehen. Er war ganz mit einem Schleier überzogen, der nach dem Horizont zu eine dunkele schmutzige Farbe annahm, gleich als ob Staubmassen die Gränze zwischen Luft und Meer verhüllten. Nur am südöstlichen Himmel, nicht hoch über dem Horizont, sah man eine Reihe kleiner Wolken gelagert, deren Richtung ich für eine südöstliche

1) K. Mittermaier: Madeira und seine Bedeutung als Heilungsort Heidelberg, 1855.

hielt; während die ganze Kette der kleinen Wolken noch die Richtung des am vorigen Tage herrschenden Nordwindes anzeigte. Auch die Flaggen auf den Schiffen vor Funchal verriethen einen südöstlichen bis ostsüdöstlichen Wind. Dafs letzterer wirklich der *Leste* sey, bewies die schnell steigende Temperatur, als auch die stark sich vermehrende Differenz am Psychrometer.

Der Schleier verschwand nach und nach ganz vom Himmel und dieser zeigte sich während der Dauer des *Leste* blau und unbewölkt. Einige kleine Wolken ausgenommen, die man Morgens an einigen Tagen am südöstlichen Himmel bemerkte, die aber immer bald verschwanden. Bei einer Lufttemperatur von 25° Cent. beobachtete ich am 3. März Mittags schon einen Psychrometerunterschied von 10°,8 Cent. Die Trockenheit vermehrte sich etwas am 4. März und erreichte am 5. ihr Maximum. Von meinen Beobachtungen an diesem Tage führe ich folgende an:

5. März 1861 (300 Fufs über dem Meere).

Stunde	Lufttemperatur.	Psychrometer-Unterschied.	Wassergehalt in 1 Cub.-Met. Luft.	Dunstsättigung in Proc.
7h 30′	22°,2 Cent.	10°,0 Cent.	4,5 Grm.	23,3
10	25 ,1	11 ,4	4,6	20,4
12 30	28 ,0	13 ,2	4,2	15,9
4	24 ,9	12 ,6	2,9	13,0
6	21 ,9	11 ,5	2,5	13,2
9	21 ,1	10 ,5	3,2	17,6

Was diese Beobachtungen betrifft, so sind sie im Freien, an einem durch passend angebrachte Bretter vollkommen gegen den Wind geschützten Orte angestellt. Das Psychrometer befand sich ferner im vollkommenen Schatten und war auch gegen die reflectirten Sonnenstrahlen geschützt. Die beiden Thermometer des Instruments habe ich mit einem sehr genauen calibrirten Normal-Thermometer verglichen; die Abweichungen überschritten nicht 0°,1 Cent. Der Barometerstand an jenem Tage (sehr constant, wie überhaupt während der Dauer des Leste) betrug im Mittel

760,4 Mllm. Die berechneten Zahlen der vierten und fünften Colonne sind nur als äufserste Annäherung zu betrachten. Sie sind nach der Formel

$$W = S - c(t - t')$$

berechnet, worin W den gesuchten Wassergehalt der Luft bedeutet, S den Wassergehalt der bei der Temperatur des nassen Thermometers gesättigten Luft, $t - t'$ den psychrometrischen Unterschied. Für die Constante c ist der Werth 0,65 gewählt. Die Höhe des Beobachtungsortes betrug 300 Fufs über dem Meere.

Man behauptet hier allgemein, dafs während der Dauer des Leste sowohl die Temperatur, als auch die Trockenheit auf den Bergen bedeutender sey, als in der Nähe des Meeres. Das diefs für die Temperatur wenigstens zuweilen der Fall ist, geht aus einigen gleichzeitigen Beobachtungen im August 1850 hervor. So wurde am 28. August jenes Jahres in einer Höhe von etwa 400 Fufs eine Maximumtemperatur von 28°,3 Cent. beobachtet, während in einer Höhe von 1850 Fufs die Temperatur bis 32°,8 Cent. anstieg [1]). Wir vermutheten, auch dieses Mal in gröfserer Höhe vielleicht eine höhere Temperatur und gröfsere Trockenheit zu finden und stellten deshalb in der Zwischenzeit zwischen der zweiten und dritten Beobachtung einige Messungen bei der, von hier schnell zu erreichenden, etwa 1900 Fufs hohen Mount Church an. Wir erhielten:

5. März 1861. (1900 Fufs über dem Meere.)

Stunde.	Lufttemperatur.	Psychrometer-unterschied.	Wassergehalt in 1 Cub. Met. Luft.	Dunstsättigung in Proc.
11h 10'	21°,7 Cent.	11°,1 Cent.	2,9 Gr.	15,4
11 45	22 ,8	11 ,7	3,1	15,6

Während also die Dunstsättigung etwa dieselbe war, als in 300 Fufs Höhe, war die Temperatur bedeutend niedriger. Der mittlere Temperaturunterschied zwischen bei-

1) *White and Johnson. Madeira its climate and scenery. Edinburgh* 1860, *p.* 165.

den Orten beträgt 3—4° Cent.; derselbe hat also auch ungefähr an jenem Tage während des Leste stattgefunden.

Der Leste ist dieses Mal so trocken gewesen, wie er wohl sehr selten ist, wenigstens ist noch nie dieselbe psychrometrische Differenz beobachtet worden. Mit einem Daniell'schen Hygrometer hat Dr. Heinecken (Siehe seine Schrift über Madeira 1826) bei einer Lufttemperatur von 29°,4 Cent. den Thaupunkt bei 4°,4 beobachtet.

Während des Leste soll gewöhnlich der Himmel ganz heiter seyn. Nur Mason beobachtete [1]) am 6. November 1834 während dieses Windes einen sehr dichten Nebel, so dafs weder Meer noch Berge sichtbar waren. Die Sonne erschien sehr bleich. In der folgenden Nacht sollen nach ihm die Meubel mit einem sehr feinen röthlichen Staube beschlagen gewesen seyn, der damals aber leider nicht zur mikroskopischen Untersuchung kam. Sonst ist keine Nachricht von zu anderen Zeiten hier aufgefangenem Passatstaub vorhanden. Während des letzten Leste fiel auch keiner, wiewohl ich Anstalt getroffen hatte, die geringste Menge desselben wahrnehmen zu können. Im Jahre 1844 fielen mit einem östlichen Winde bedeutende Schwärme von Heuschrecken auf Madeira und das umgebende Meer nieder. Sollte der Wind ein rein afrikanischer seyn, so mufs er eine Strecke von 70—80 deutschen Meilen übers Meer zurückgelegt haben; es fragt sich, wie er dabei seine bedeutende Trockenheit bewahren kann, während doch bekanntlich der Sirocco Italiens *feucht* ist. Als die Richtung des Windes wird von allen Beobachtern Ostsüdost angegeben. Noch verdient bemerkt zu werden, dafs dieses Mal der Wind äufserst schwach war, so dafs man ihn zeitweise kaum wahrnehmen konnte. Die Trockenheit dauerte dieses Mal ungewöhnlich lange, vom 3. bis zum 11. März.

Beobachtungen mit dem Schönbein'schen Ozonometer ergaben während des Leste nicht die geringste Färbung

1) *Mason. A treatise on the climate and meteorology of Madeira. London* 1850.

des Papierstreifens, während ich nach dem Aufhören eine Färbung zwischen 4 und 5 der Farbenscale beobachtete.

Funchal. Madeira den 31. März 1861.

XIV. *Eine Beobachtung des Sanct-Elmsfeuers;* von *Alwin Kleefeld,*

Apotheker in Görlitz.

Im November 1856 befand ich mich auf einer kleinen Reise im Carthauser Kreise, einer hochbelegenen bergigen, zum grofsen Theil mit Wäldern bedeckten, unfruchtbaren Gegend, in der Nähe von Danzig, welche auch unter dem Namen der Danziger Höhe bekannt ist, und in vielen Windungen von der Radaune durchströmt wird. Ich war Nachmittags bei trübem und kaltem Wetter von Carthaus fortgefahren, ward unterwegs von einem starken Nebelregen, wie er in den Küstengegenden häufig vorkommt, heimgesucht, und befand mich jetzt, etwa $6\frac{1}{2}$ Uhr Abends auf dem Wege zwischen Babbenthal und Rheinfeld. Da brach plötzlich ein fürchterlicher Sturm mit Hagel und heftigem Regen los, wobei eine vollständige Finsternifs eintrat. Nachdem derselbe etwa eine Viertelstunde gewüthet, wurde ich durch eine brillante Erscheinung überrascht. Ich befand mich gerade in der Nähe einer der, an diesem Wege ziemlich weitläufig stehenden Espen, und diese trat in brillantem Feuerschmuck aus der Dunkelheit hervor. Jede Spitze, jede Ecke der Reiser trug ein kleines Flämmchen von geringer Lichtstärke; das Zusammenwirken der ungeheuren Anzahl brachte aber dennoch einen solchen Lichteffect hervor, dafs man den Weg ganz gut wieder erkennen konnte. Die ganze Erscheinung dauerte ungefähr 3 Minu-

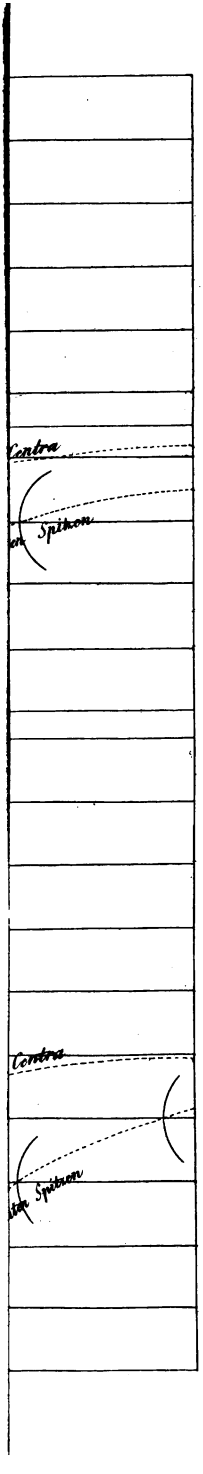
ten, und ist an einem, 2 Meilen von diesem Punkte belegenen Orte gleichzeitig beobachtet worden. Bald darauf legte sich der Sturm, und erheiterte sich der Himmel.

XV. *Notizen.*

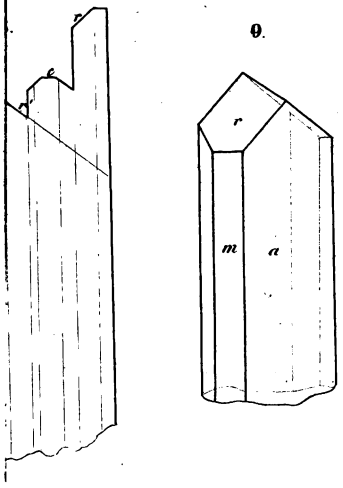
1. *Riesenhafter Goldklumpen.* — In der Versammlung brittischer Naturforscher zu Aberdeen i. J. 1859 gab Prof. J. Tennant Nachricht von gröfseren Goldklumpen (*Gold nuggets*), die seit 1851 in Australien gefunden worden. Der gröfste darunter, von welchem er ein Modell vorlegte, wurde am 11. Juni 1858 am Bakery Hill, Ballarat, gefunden, und wog 2217 Unzen oder 184 Pfund und 9 Unzen. Er wurde am 22. Sept. 1859 zu London eingeschmolzen und lieferte für 8376 Lstrl. 10 s. 10 d. (etwa 55840 Thaler) Gold (*Report of the 29th Meet. of the Brit. Ass., Notices p.* 85).

2. *Aluminium-Amalgam.* — Dasselbe läfst sich nach Hrn. Tissier am leichtesten erhalten, wenn man blankes Aluminium mit einer Kali- oder Natronlauge bestreicht und dann in Quecksilber taucht. Es oxydirt sich schnell an der Luft und zersetzt das Wasser rasch in gewöhnlicher Temperatur (*Compt. rend. XLIX,* 54 *et LI,* 833).

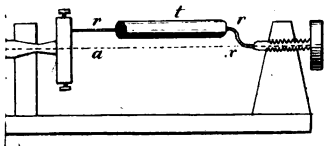
Gedruckt bei A. W Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

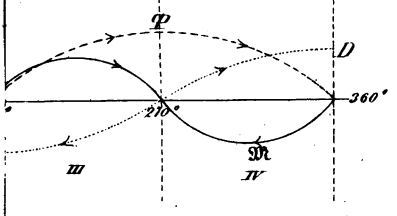

Contra
Spitzen
Contra
Spitzen

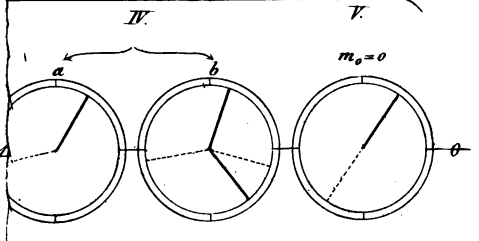
9.

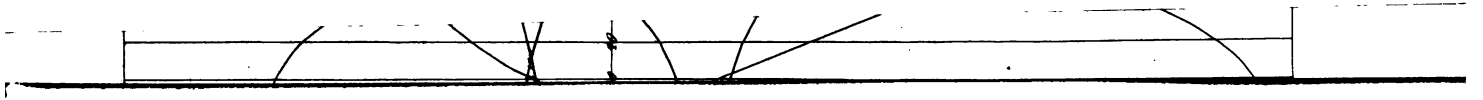

r
e
r
r
m
a

10.


r
t
r
a
r

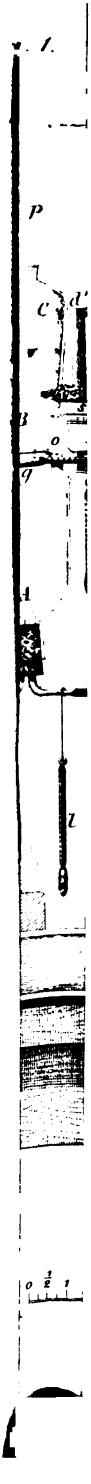

P
D
360°
270°
III
IV

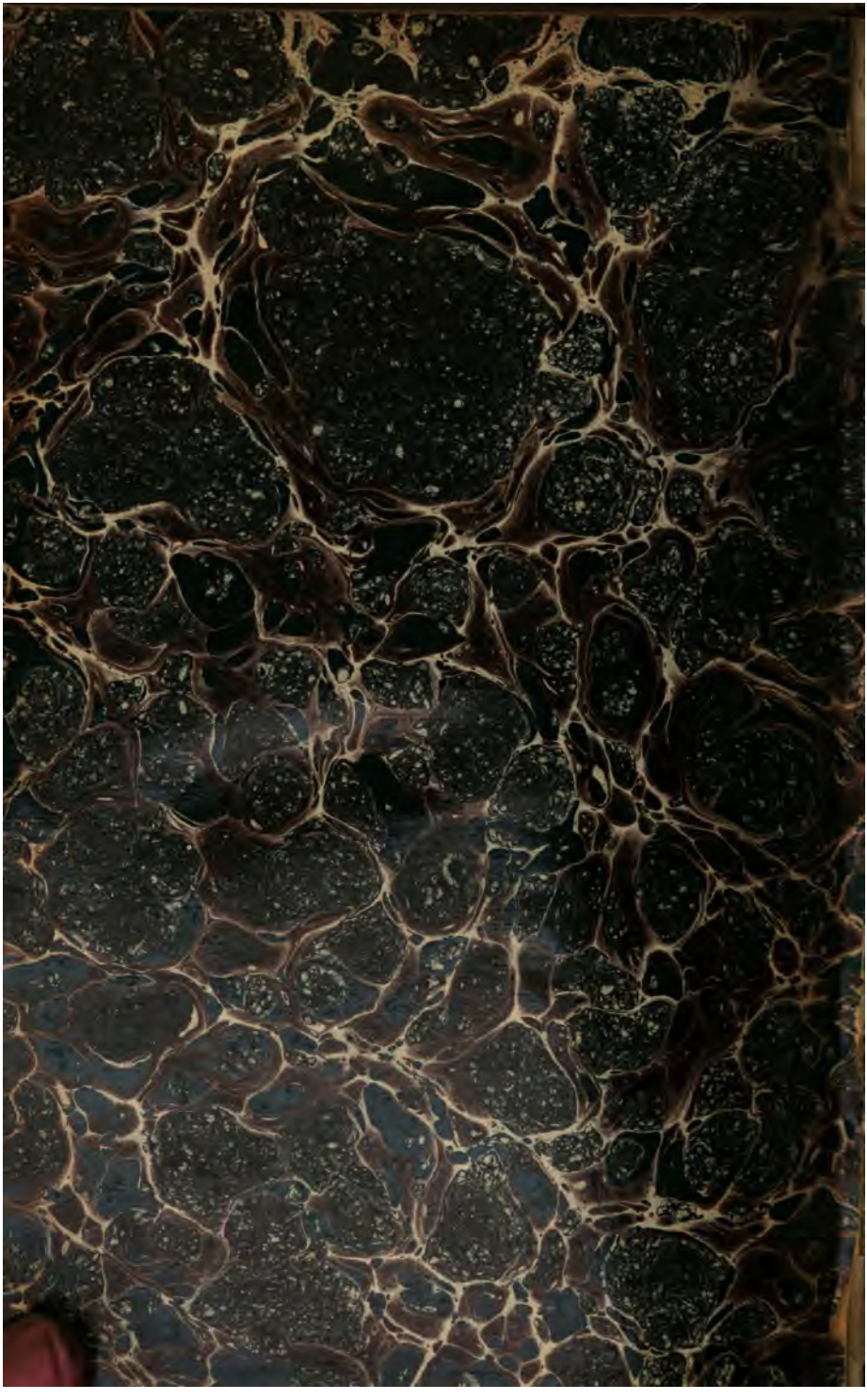

IV.
V.
a
b
$m_0=0$
$W\beta=1$
0

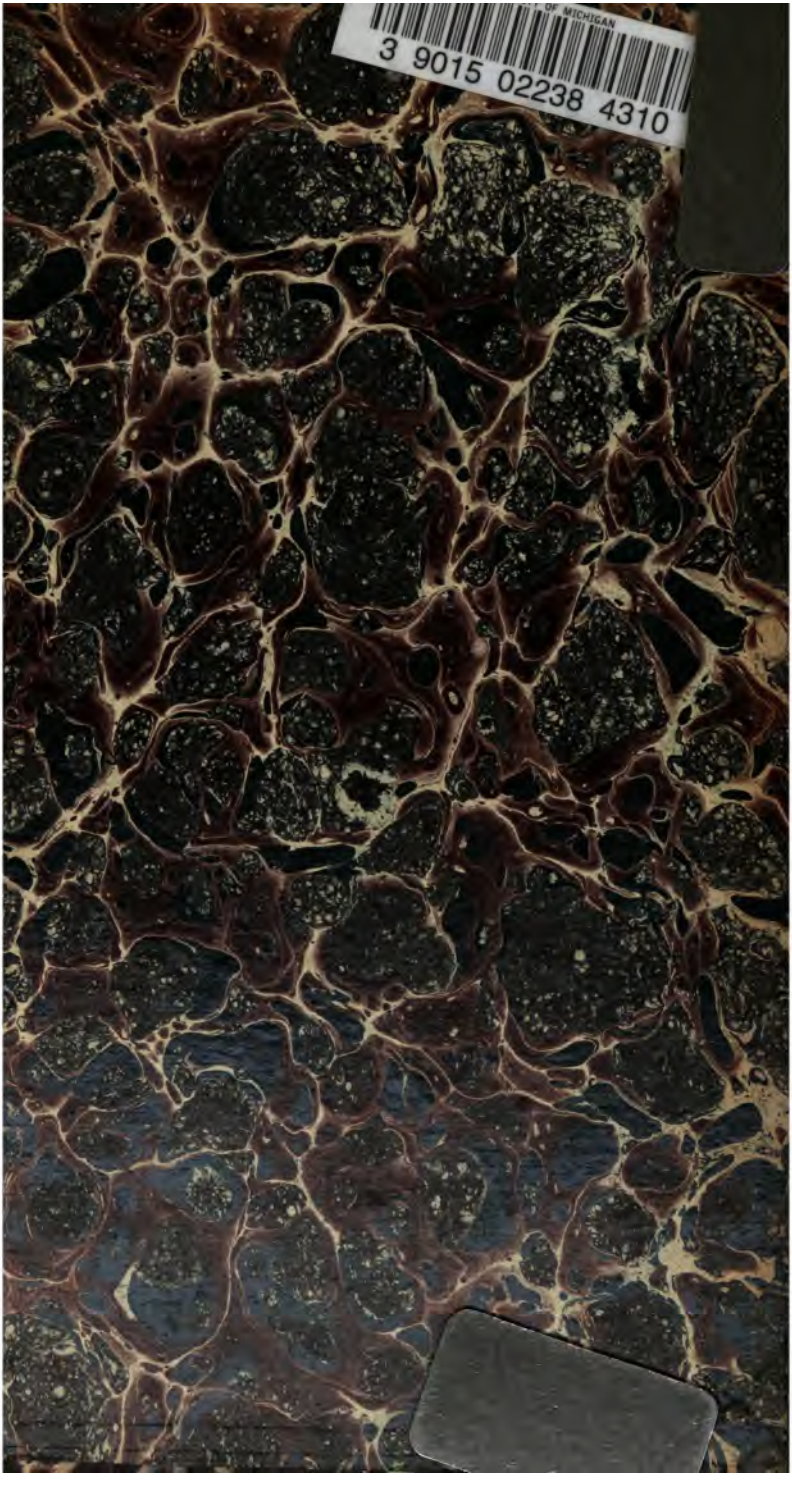


6
B'

A
B
P
C
E


I.
P
C
B
o
q
A
l




3 9015 02238 4310